PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22 — 15. November 1937. Redaktionsschluß für Nr. 24 am 4. Dezember 1937. — 38. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

J. Stark, Geschichte der Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. S. 865.

H. v. Steinwehr, Mitwirkung Deutschlands an der internationalen Vereinheitlichung der Maßeinheiten. S. 868.

J. Stark und R. Ritschl, Eine neue Dissymmetrie im Effekt des elektrischen Feldes auf die rote Wasserstofflinie. S. 870.

J. Stark und H. Verleger, Neue Beobachtungen über die Intensitätsdissymmetrie in der Lichtemission von Kanalstrahlen. S. 873.

K. Steiner, Das magnetische Verhalten von stromdurchflossenen Supraleitern beim Übergang zum supraleitenden Zustand. S. 880.

J. Stark, K. Steiner und H. Schoeneck, Weitere Beobachtungen zum Zusammenhang zwischen magnetischer Induktion und Supraleitung. S. 887.

E. Justi und H. Scheffers, Die elektrische Leitfähigkeit von Wolframeinkristallen bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen Quer- und Längsfeldern. S. 891.

H. Nitka, Debye-Scherrer-Aufnahmen an Germanium zwischen 20° abs. und 1110° abs. Mit Tafel VII. S. 896.

F. Hoffmann u. A. Schulze, Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Silizium. Mit Tafel VIII. S. 901.

W. Meidinger, Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilber-Gelatineemulsionen verschiedener Korngröße. III. S. 905.

S. M. Naudé und H. Verleger, Die Rotationsschwingungsbande des Methylfluorids im photographischen Ultrarot bei 11250 Å. S. 919.

W. Leo, Zur Feinstruktur der Heliumlinie λ 4686. S. 920.

Besprechungen:

W. Gerlach und E. Riedl, Die chemische Emissionsspektralanalyse. III. Teil. S. 921.

M. Knoll, Anleitungen zum Arbeiten im Röhrenlaboratorium. S. 922.

N. F. Mott und H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. S. 922.

Nachrichten. S. 922.

ABHANDLUNGEN.

Geschichte der Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[1]).

Von J. Stark.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Es hat 15 Jahre gedauert, bis der Gedanke der Gründung eines obersten wissenschaftlich-technischen Staatsinstitutes, wie es die Physikalisch-Technische Reichsanstalt schließlich geworden ist, verwirklicht wurde, und es hat des Zusammenwirkens mehrerer hervorragender Männer unter entscheidendem Eingreifen des Kronprinzen Friedrich bedurft, um die zahlreichen Schwierigkeiten zu überwinden, welche sich von verschiedenen Seiten und schließlich aus dem Reichstage der Verwirklichung jenes Gedankens entgegensetzten.

Der erste Vorschlag zur Errichtung eines Staatsinstitutes zur Förderung der exakten Wissenschaften und der Präzisionstechnik rührt her von Karl Heinrich Schellbach, ab 1841 Professor der Mathematik und Physik am Friedrich-Wilhelm-Gymnasium und ab 1843 auch Professor für diese Fächer an der Kriegsakademie zu Berlin. Er war der Lehrer des Kronprinzen Friedrich und wußte dessen Interesse für Physik und Technik zu wecken. Er machte im Juli 1872 bei der Reichsregierung seinen Vorschlag. Dieser wäre aber kaum beachtet worden, wenn nicht Kronprinz Friedrich ihn unterstützt hätte. Wohl durch diese Unterstützung sah sich das damalige

1) Diese Mitteilung ist auch enthalten in der Gedenkschrift zur Feier des 50jährigen Bestehens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt: J. Stark, Forschung und Prüfung — 50 Jahre Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1937.

Preußische Kultusministerium veranlaßt, die Denkschrift Schellbachs, die auch von Helmholtz und E. du Bois-Reymond unterzeichnet war, an die Preußische Akademie der Wissenschaften zur ersten Begutachtung zu überweisen. Aber da geschah etwas, das für die Beurteilung der Kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berlin interessant ist: die Akademie der Wissenschaften beurteilte den Plan eines Staatsinstitutes zur Förderung der exakten Wissenschaften und der Technik, aus dem schließlich die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hervorgegangen ist, im wesentlichen ablehnend.

Diese Ablehnung des Planes der Errichtung eines Staatsinstitutes von seiten der Preußischen Akademie der Wissenschaften war ein schwerer Schlag, aber seine Anhänger ließen sich nicht entmutigen, und dank der Unterstützung durch den Kronprinzen Friedrich fanden sie einen Helfer in dem Generalfeldmarschall Grafen v. Moltke, der als Vorsitzender des Zentraldirektoriums der Vermessungen im preußischen Staate für die Förderung der Präzisionstechnik interessiert wurde. Aus den Beratungen einer von ihm gegen den Schluß des Jahres 1873 zusammenberufenen Fachkommission ging im Januar 1874 eine Reihe von „Vorschlägen zur Hebung der wissenschaftlichen Mechanik und Instrumentenkunde" hervor; diese bildeten die Grundlage einer Denkschrift, welche die preußische Staatsregierung zwei Jahre später, im Jahre 1876, dem Abgeordnetenhaus übergab. Wenn diese Denkschrift auch nicht zur Gründung des geplanten Staatsinstitutes führte, so beschloß die preußische Staatsregierung doch wenigstens, Räume zur Pflege der Präzisionstechnik in den Neubauten für die Technische Hochschule in Charlottenburg vorzusehen. Über der Durchführung dieser Absicht vergingen wiederum vier Jahre, ohne daß ein entscheidender Schritt nach vorwärts gemacht wurde. Da griff abermals Generalfeldmarschall Graf Moltke ein und berief Ende 1882 eine Konferenz zu einer eingehenden Erörterung des Staatsinstitutsplanes. An dieser nahm zum erstenmal derjenige Mann teil, dessen Eingreifen neben demjenigen des Kronprinzen Friedrich von entscheidender Bedeutung für die Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt wurde. Es war dies Werner Siemens, der damals sowohl als Wissenschafter wie auch als industrieller Unternehmer bereits sehr großes Ansehen besaß. Aus den an die genannte Konferenz sich anschließenden Verhandlungen ist dann im Juni 1883 eine Denkschrift hervorgegangen, welche unterzeichnet war von dem Leiter der preußischen Landesvermessung Oberstleutnant Schreiber, Geh. Regierungsrat Dr. Werner Siemens, Geh. Regierungsrat Dr. v. Helmholtz, Prof. Dr. Foerster, Major v. Goessel, Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Landolt, Geh. Regierungsrat Prof. Reuleaux, Prof. Dr. H. C. Vogel, Prof. Dr. Paalzow, Prof. Dr. Doergens, Mechaniker C. Bamberg und Mechaniker R. Fueß. Die Denkschrift betraf „die Begründung eines Institutes für die experimentelle Förderung der exakten Naturforschung und der Präzisionstechnik (Physikalisch-mechanisches Institut)". Sie hatte zwei Teile: I. Allgemeines, II. Nähere Vorschläge, betreffend die Einrichtung eines physikalisch-mechanischen Institutes in Berlin. Der Denkschrift war beigegeben ein besonderes Votum von Werner Siemens (April 1883), ein Votum des Chefs der trigonometrischen Abteilung der königlichen Landesaufnahme, Oberstleutnant Schreiber (Mai 1883), und ein Votum des Geh. Regierungsrates Prof. Dr. v. Helmholtz (Juni 1883).

Nachdem so viele Beratungen und mehrere Denkschriften über das neu zu gründende Staatsinstitut zustande gekommen waren, hätte man erwarten dürfen, daß nun endlich mit der Verwirklichung des Planes begonnen worden wäre. Aber wieder vergingen zwei Jahre, ohne daß damit der Anfang gemacht wurde. Da gab Werner Siemens durch eine entschlossene Tat der preußischen Staatsregierung einen starken Anstoß zur Inangriffnahme des Baues des geplanten Staatsinstitutes. Er machte nämlich dem preußischen Unterrichtsminister das Anerbieten, eine Grundfläche von 12000 qm dem preußischen Staat schenkungsweise zu überlassen, wenn dieser zur Erbauung, Ausstattung und Unterhaltung der nötigen Laboratorien und sonstigen Gebäude für die mit fundamentalen wissenschaftlichen Forschungen zu betrauende Abteilung des projektierten Institutes sich verpflichten würde. Hingewiesen auf die zur Erfüllung der gestellten Bedingung erforderliche Genehmigung des preußischen Landtages, erklärte Dr. Werner Siemens, daß er auch die Kosten der Errichtung der erforderlichen Baulichkeiten tragen und, damit nicht ein volles Baujahr verlorengehe, auf eigene Gefahr

vorgehen wolle, ohne von dem preußischen Staate eine Garantie wegen Einstellung von Mitteln in den Etat für 1885/86 zu verlangen. Bald darauf machte Werner Siemens das gleiche Anerbieten auch dem Reiche im Hinblick auf die nationale Bedeutung des geplanten Institutes und in der Hoffnung, daß es vom Reiche in größerem Umfange gebaut und mit reicheren Mitteln ausgestattet werde. Er erklärte sich in einem Schreiben an die Reichsregierung bereit, dem Reiche, behufs Gründung eines Institutes zur Ausführung naturwissenschaftlicher Forschungen für technische Zwecke, eine Schenkung von einer halben Million Mark in Grundwert oder Kapital zu machen und faßte in diesem Schreiben seine Ansicht über die Bedeutung und Ziele eines solchen Institutes zusammen.

Diese großzügige Tat von Werner Siemens hatte bei der Reichsregierung den erhofften Erfolg. Diese entschloß sich nämlich, nunmehr den Plan des Baues der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Laufe des Jahres 1886 sowohl dem Bundesrat wie dem Reichstage vorzulegen. Der Bundesrat genehmigte ihn, aber wie im Jahre 1873 die berufenen Vertreter der Wissenschaft innerhalb der Preußischen Akademie der Wissenschaften den Plan ablehnend beurteilt hatten, so lehnten nunmehr die Volksvertreter in der Budgetkommission des Reichstages den Plan energisch ab; alle Parteien, mit Ausnahme einer einzigen, sprachen ihre entschiedene Abneigung gegen die Vorlage betreffend die Physikalisch-Technische Reichsanstalt aus und wollten kaum anhören, was zu ihrer Begründung von seiten der Regierung vorgebracht wurde. Da griff erneut der hohe Gönner der Reichsanstalt, Kronprinz Friedrich, ein. Er ließ sich über den Verlauf der Angelegenheit Vortrag halten, nahm mit Festigkeit Stellung gegenüber der Verständnislosigkeit der Parteien und hielt an seiner Zuversicht fest, daß die Reichsanstalt eine erfolgreiche Entwicklung nehmen werde. Um den Widerstand des Reichstages zu überwinden, trat er mit einer Reihe von bedeutenderen Männern der zur Ablehnung neigenden Parteien in Verbindung und überzeugte sie von der Notwendigkeit der Gründung der Reichsanstalt. Der Erfolg seines Eingreifens war, daß die Vorlage betreffend die Reichsanstalt bei der zweiten Behandlung in der Budgetkommission und danach vom Reichstage selber mit großer Mehrheit angenommen wurde. Damit war die Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gesichert. In den Haushaltsplan des Reichsamtes des Innern für das Etatjahr 1887/88 wurden die Mittel für die „Errichtung einer ‚physikalisch-technischen Reichsanstalt' für die experimentelle Förderung der exakten Naturforschung und der Präzisionstechnik" eingesetzt. Die Reichsanstalt sollte zwei Abteilungen erhalten, eine wissenschaftliche und eine technische Abteilung. In der Denkschrift, welche von der Reichsregierung den Haushaltsansätzen beigegeben wurde, ist die Aufgabe der wissenschaftlichen Abteilung mit folgendem Satz umschrieben: „Die Aufgabe dieser Abteilung ist die Ausführung solcher wissenschaftlichen Untersuchungen physikalischer Art, welche einen größeren Aufwand teils an Arbeitszeit der Beobachter, teils an instrumentalen Hilfsmitteln, lokalen Einrichtungen usw. erfordern, als der Regel nach durch Privatpersonen und durch die Laboratorien der höheren Unterrichtsanstalten beschafft werden können."

Die Aufgaben der technischen Abteilung (ausgearbeitet von dem Astronomen Dr. Foerster, dem damaligen Vorsitzenden der Normal-Eichungskommission) sollten folgende sein:

„1. Prüfung und Sicherung der Eigenschaften der Materialien, aus welchen Apparate und Messungsmittel jeder Art für Zwecke des Reichsdienstes, der Wissenschaft, der Präzisionstechnik und der Gewerbe hergestellt werden.

2. Prüfung und Sicherung der Gleichförmigkeit und Normalität von konstruktiven Hilfsmitteln und Konstruktionstheilen, welche zur Herstellung der vorstehend erwähnten Gegenstände für die genannten Zwecke dienen.

3. Prüfung und Beglaubigung von physikalischen Meßwerkzeugen und Theilen derselben, wie sie im weitesten Umfange für die vorerwähnten Zwecke dienen."

Die Gebäude für die wissenschaftliche Abteilung, Observatorium (Hauptgebäude), Maschinenhaus nebst Raum zu Beobachtungen bei niedriger Temperatur usw., Verwaltungsgebäude mit Beamtenwohnungen und Direktorwohnhaus (für den Präsidenten) sollten auf dem Grundstücke an der Marchstraße in Charlottenburg errichtet werden, das in der Größe von 19800 qm

im Werte von 566157 Mark von Werner Siemens schenkungsweise zur Verfügung gestellt worden war. Die technische Abteilung sollte zunächst in den Räumen untergebracht werden, welche innerhalb der Technischen Hochschule in Charlottenburg von der preußischen Regierung bis auf weiteres zur Verfügung gestellt wurden.

Überblicken wir die Geschichte der Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, so müssen wir uns heute nach 50 Jahren wundern, daß es soviel Mühe und Zeit kostete, bis das wissenschaftlich-technische Staatsinstitut errichtet wurde, das sich in den 50 Jahren seines Bestehens als unentbehrlich für die Reichsregierung, die deutsche Wirtschaft und die deutsche Wissenschaft erwiesen hat. In den Ruhm der Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und in das damit erworbene Verdienst um Deutschland teilen sich zwei große Persönlichkeiten, der Kaiser Friedrich und Werner Siemens.

Berlin-Charlottenburg, 1. Oktober 1937.

(Eingegangen 1. Oktober 1937.)

Mitwirkung Deutschlands an der internationalen Vereinheitlichung der Maßeinheiten.

Von H. v. Steinwehr.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Auf Veranlassung des Herrn Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Prof. Dr. J. Stark, wird im folgenden über die Mitwirkung dieser Anstalt an der internationalen Vereinheitlichung der Maßeinheiten berichtet.

Die Grundlage allen Forschens auf dem Gebiete der exakten Naturwissenschaften und der Technik bilden die Maßeinheiten. Das Vorhandensein solcher Maßeinheiten und die dauernde Konstanthaltung ihrer Werte haben aber auch eine große wirtschaftliche Bedeutung, da sie die Basis für Handel und Industrie bilden.

Die oberste Fürsorge für diese Wissenszweige obliegt in Deutschland dem Reichs- und Preußischen Ministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung, das seinerseits die Pflege dieser Grundlagen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt übertragen hat. Diese Anstalt hat sich also neben einer großen Anzahl anderer Aufgaben mit der Herstellung aller Maßeinheiten zu befassen. Dies hat sie von Anbeginn ihrer Tätigkeit an mit so großem Erfolg getan, daß ihre Arbeiten sich im In- und Auslande einer allgemeinen Anerkennung erfreuen und vielfach führend gewesen sind.

In dem Wesen der Maßeinheiten liegt es begründet, daß sie ihre volle Wirksamkeit erst dann entfalten können, wenn sie für alle Kulturstaaten einheitlich sind. Aufgabe der Reichsanstalt war es daher, diese Einheiten nicht nur für das Reich zu schaffen, sondern auch mit den entsprechenden Instituten anderer Länder eine enge Zusammenarbeit zu pflegen, damit diese Einheiten international auf die gleiche Basis gestellt und in möglichst vollkommene Übereinstimmung untereinander gebracht werden. Diese internationale Zusammenarbeit erstreckt sich bereits auf viele Jahrzehnte und ist nur durch den Weltkrieg und die darauf folgende jahrelange Verfehmung Deutschlands unterbrochen worden. Die Wiederaufnahme dieser Beziehungen war durch den Versailler Vertrag erschwert, in dem Deutschland die Teilnahme an allen derartigen mit internationalen Abmachungen verbundenen Bestrebungen untersagt worden war. Die einzige Ausnahme bildete die sog. Meterkonvention, deren Tätigkeit sich jedoch nur auf die Einheiten der Maße und Länge erstreckte. Eine internationale, Deutschlands Mitwirkung erfassende Zusammenarbeit auf dem Gebiete der anderen Einheiten konnte ohne Verletzung dieses Vertrages also nur erfolgen, wenn die Kompetenzen der Organe der Meterkonvention auch auf andere Einheiten ausgedehnt wurden. Der erste Schritt hierzu geschah auf dem Gebiet der elektrischen Einheiten, für die bereits vor dem Kriege ein internationales Komitee bestanden hatte, das sehr erfolgreich an der Vereinheitlichung dieser Einheiten gearbeitet hatte. Da das internationale Maß- und Gewichtskomitee sich jedoch ausschließlich aus Spezialisten für Maß und Gewicht zusammensetzt, wurde im Jahre 1928 ein beratendes Komitee für Elektrizität geschaffen, dem neben den Vertretern der Staatsinstitute der Länder einige Gelehrte angehören, die einen besonderen Ruf auf dem Gebiet der Elektrizität besitzen. Aufgabe dieses Komitees ist es, sachliche Vorschläge zu machen, die dem alle zwei Jahre tagenden Maß- und Gewichtskomitee zur Billigung vorgelegt werden. Die endgültige Beschlußfassung bleibt der Generalkonferenz für Maß und Gewicht vorbehalten, die sich aus Delegierten der

sämtlichen der Meterkonvention angeschlossenen Staaten zusammensetzt. Dem beratenden elektrischen Komitee wurden bald nach seiner Einsetzung auch die photometrischen Einheiten übertragen, für die im Jahre 1935 ein besonderes in ähnlicher Weise zusammengesetztes Komitee ins Leben gerufen wurde. Auch die Schaffung eines beratenden Komitees für Thermometrie wurde im gleichen Jahre ins Auge gefaßt.

Nachdem die Generalkonferenz auf Vorschlag des beratenden elektrischen Komitees bereits im Jahre 1933 den prinzipiellen Beschluß gefaßt hatte, die seit über 40 Jahren im allgemeinen Gebrauch befindlichen internationalen elektrischen Einheiten aufzugeben und an ihre Stelle die sog. absoluten Einheiten zu setzen, wurde von dem internationalen Maß- und Gewichtskomitee entgegen den vom Vertreter der Reichsanstalt (v. Steinwehr) im elektrischen Komitee geltend gemachten Bedenken als Einführungstermin für die neuen Einheiten der 1. Januar 1940 festgesetzt. Die Bedenken, welche die Reichsanstalt dagegen erhoben hatte, bereits jetzt einen Termin für die Einführung der neuen Einheiten festzusetzen, gründen sich darauf, daß wenig Aussicht besteht, daß die zur genauen Ermittlung der Werte dieser Einheiten von allen Staatsinstituten unternommenen Untersuchungen rechtzeitig abgeschlossen werden können. Zur Zeit sind diese Arbeiten erst so weit gefördert, daß vorläufige Werte vorliegen. Auf der im Juni d. J. abgehaltenen Konferenz des beratenden elektrischen Komitees wurden aus den dem augenblicklichen Stande der Arbeiten entsprechenden Ergebnissen vorläufige Werte abgeleitet, denen das Maß- und Gewichtskomitee zugestimmt hat, und die der Öffentlichkeit zur Kenntnis gegeben werden.

Die wichtigste der von dem beratenden Komitee für Photometrie ebenfalls im Juni d. J. gefaßten und vom internationalen Maß- und Gewichtskomitee gebilligten Resolutionen betrifft die Vereinheitlichung der Lichteinheit, d. h. der Einheit, die den Messungen der Lichtstärke von Lampen zugrunde zu legen ist. Nach langjährigen Verhandlungen und Beratungen einigte man sich, entsprechend einer bereits früher von deutscher Seite gegebenen Anregung, endgültig auf den von Amerika, England und Frankreich unterbreiteten Vorschlag, eine neue, auf der Strahlung des schwarzen Körpers beim Platinerstarrungspunkt beruhende Lichteinheit international am 1. Januar 1940 einzuführen. Zum Unterschied von den verschiedenen, früher gebräuchlichen international nicht eingeführten Lichteinheiten trägt diese Einheit den Namen „Neue Kerze" (N. K.) und ist dadurch definiert, daß die Leuchtdichte des schwarzen Körpers beim Platinerstarrungspunkt 60 N. K. auf die Fläche von 1 cm² betragen soll. Die Vergleichung der in den verschiedenen Ländern für diese Einheit ermittelten Werte soll in Zukunft im Bureau international des Poids et Mesures in Sèvres ausgeführt werden, um die Einheitlichkeit der „Neuen Kerze" in allen der Meterkonvention angeschlossenen Ländern zu gewährleisten. Weiter wurde zwar nicht die vom deutschen Vertreter (Dziobek) für die Messung andersfarbiger Lichtquellen vorgeschlagene Filtermethode angenommen, es wurde vielmehr nur festgesetzt, daß für die Bestimmung der photometrischen Größen solcher Lichtquellen ein Verfahren angewendet werden soll, das der vom internationalen Maß- und Gewichtskomitee bereits früher angenommenen Augenempfindlichkeitskurve Rechnung trägt. Die erwähnte Methode wurde jedoch für die Feststellung der Beziehung zwischen dem primären Etalon und den als sekundäre Etalons dienenden Glühlampen, die eine höhere photometrische Ausbeute besitzen, vorgeschrieben.

Eine weitere wichtige, in diesem Jahr getroffene Entscheidung des internationalen Maß- und Gewichtskomitees betrifft die bereits früher geplante Einsetzung eines dritten beratenden Komitees, das sich mit allen, eine genaue Messung der Temperatur betreffenden Fragen befassen und dem Maß- und Gewichtskomitee Vorschläge über eine internationale Vereinheitlichung der Temperaturskala machen soll.

Die Einheiten der Länge und der Maße, für welche die Prototype im Bureau international aufbewahrt werden, stehen seit vielen Jahren fest und sind als unveränderlich anzusehen. Ein weiterer Fortschritt ist vermutlich nur auf dem Gebiet der Längenmessung zu erzielen, wenn das Urmaß des Meters, das durch einen Platiniridiumstab dargestellt wird, durch eine Lichtwellenlänge ersetzt wird.

An den zu diesem Zwecke unternommenen Arbeiten hat die Reichsanstalt (Kösters) hervorragenden Anteil. Dieses neue Urmaß besitzt neben dem Vorteil, ein von der Natur selbst gegebenes unveränderliches Maß zu sein, das von Zufälligkeiten und der Veränderung der Prototype unabhängig ist, noch eine Reihe weiterer Vorzüge, von denen die folgenden genannt seien. Das Meter kann mit Hilfe von Lichtwellenlängen unabhängig von den Prototypen mit etwa der zehnfachen Genauigkeit ($0{,}2$–$0{,}3 \cdot 10^{-7}$) wie bei den letzteren dargestellt werden. Auch die relative Genauigkeit bei der Vergleichung von Maßstäben ist bedeutend größer.

Obwohl nun durch die Untersuchungen der Staatsinstitute die Überlegenheit der Darstellung des Meters durch Lichtwellenlängen gegenüber

im Werte von 566157 Mark von Werner Siemens schenkungsweise zur Verfügung gestellt worden war. Die technische Abteilung sollte zunächst in den Räumen untergebracht werden, welche innerhalb der Technischen Hochschule in Charlottenburg von der preußischen Regierung bis auf weiteres zur Verfügung gestellt wurden.

Überblicken wir die Geschichte der Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, so müssen wir uns heute nach 50 Jahren wundern, daß es soviel Mühe und Zeit kostete, bis das wissenschaftlich-technische Staatsinstitut errichtet wurde, das sich in den 50 Jahren seines Bestehens als unentbehrlich für die Reichsregierung, die deutsche Wirtschaft und die deutsche Wissenschaft erwiesen hat. In den Ruhm der Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und in das damit erworbene Verdienst um Deutschland teilen sich zwei große Persönlichkeiten, der Kaiser Friedrich und Werner Siemens.

Berlin-Charlottenburg, 1. Oktober 1937.

(Eingegangen 1. Oktober 1937.)

Mitwirkung Deutschlands an der internationalen Vereinheitlichung der Maßeinheiten.

Von H. v. Steinwehr.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Auf Veranlassung des Herrn Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Prof. Dr. J. Stark, wird im folgenden über die Mitwirkung dieser Anstalt an der internationalen Vereinheitlichung der Maßeinheiten berichtet.

Die Grundlage allen Forschens auf dem Gebiete der exakten Naturwissenschaften und der Technik bilden die Maßeinheiten. Das Vorhandensein solcher Maßeinheiten und die dauernde Konstanthaltung ihrer Werte haben aber auch eine große wirtschaftliche Bedeutung, da sie die Basis für Handel und Industrie bilden.

Die oberste Fürsorge für diese Wissenszweige obliegt in Deutschland dem Reichs- und Preußischen Ministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung, das seinerseits die Pflege dieser Grundlagen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt übertragen hat. Diese Anstalt hat sich also neben einer großen Anzahl anderer Aufgaben mit der Herstellung aller Maßeinheiten zu befassen. Dies hat sie von Anbeginn ihrer Tätigkeit an mit so großem Erfolg getan, daß ihre Arbeiten sich im In- und Auslande einer allgemeinen Anerkennung erfreuen und vielfach führend gewesen sind.

In dem Wesen der Maßeinheiten liegt es begründet, daß sie ihre volle Wirksamkeit erst dann entfalten können, wenn sie für alle Kulturstaaten einheitlich sind. Aufgabe der Reichsanstalt war es daher, diese Einheiten nicht nur für das Reich zu schaffen, sondern auch mit den entsprechenden Instituten anderer Länder eine enge Zusammenarbeit zu pflegen, damit diese Einheiten international auf die gleiche Basis gestellt und in möglichst vollkommene Übereinstimmung untereinander gebracht werden. Diese internationale Zusammenarbeit erstreckt sich bereits auf viele Jahrzehnte und ist nur durch den Weltkrieg und die darauf folgende jahrelange Verfehmung Deutschlands unterbrochen worden. Die Wiederaufnahme dieser Beziehungen war durch den Versailler Vertrag erschwert, in dem Deutschland die Teilnahme an allen derartigen mit internationalen Abmachungen verbundenen Bestrebungen untersagt worden war. Die einzige Ausnahme bildete die sog. Meterkonvention, deren Tätigkeit sich jedoch nur auf die Einheiten der Maße und Länge erstreckte. Eine internationale, Deutschlands Mitwirkung erfassende Zusammenarbeit auf dem Gebiete der anderen Einheiten konnte ohne Verletzung dieses Vertrages also nur erfolgen, wenn die Kompetenzen der Organe der Meterkonvention auch auf andere Einheiten ausgedehnt wurden. Der erste Schritt hierzu geschah auf dem Gebiet der elektrischen Einheiten, für die bereits vor dem Kriege ein internationales Komitee bestanden hatte, das sehr erfolgreich an der Vereinheitlichung dieser Einheiten gearbeitet hatte. Da das internationale Maß- und Gewichtskomitee sich jedoch ausschließlich aus Spezialisten für Maß und Gewicht zusammensetzt, wurde im Jahre 1928 ein beratendes Komitee für Elektrizität geschaffen, dem neben den Vertretern der Staatsinstitute der Länder einige Gelehrte angehören, die einen besonderen Ruf auf dem Gebiet der Elektrizität besitzen. Aufgabe dieses Komitees ist es, sachliche Vorschläge zu machen, die dem alle zwei Jahre tagenden Maß- und Gewichtskomitee zur Billigung vorgelegt werden. Die endgültige Beschlußfassung bleibt der Generalkonferenz für Maß und Gewicht vorbehalten, die sich aus Delegierten der

sämtlichen der Meterkonvention angeschlossenen Staaten zusammensetzt. Dem beratenden elektrischen Komitee wurden bald nach seiner Einsetzung auch die photometrischen Einheiten übertragen, für die im Jahre 1935 ein besonderes in ähnlicher Weise zusammengesetztes Komitee ins Leben gerufen wurde. Auch die Schaffung eines beratenden Komitees für Thermometrie wurde im gleichen Jahre ins Auge gefaßt.

Nachdem die Generalkonferenz auf Vorschlag des beratenden elektrischen Komitees bereits im Jahre 1933 den prinzipiellen Beschluß gefaßt hatte, die seit über 40 Jahren im allgemeinen Gebrauch befindlichen internationalen elektrischen Einheiten aufzugeben und an ihre Stelle die sog. absoluten Einheiten zu setzen, wurde von dem internationalen Maß- und Gewichtskomitee entgegen den vom Vertreter der Reichsanstalt (v. Steinwehr) im elektrischen Komitee geltend gemachten Bedenken als Einführungstermin für die neuen Einheiten der 1. Januar 1940 festgesetzt. Die Bedenken, welche die Reichsanstalt dagegen erhoben hatte, bereits jetzt einen Termin für die Einführung der neuen Einheiten festzusetzen, gründen sich darauf, daß wenig Aussicht besteht, daß die zur genauen Ermittlung der Werte dieser Einheiten von allen Staatsinstituten unternommenen Untersuchungen rechtzeitig abgeschlossen werden können. Zur Zeit sind diese Arbeiten erst so weit gefördert, daß vorläufige Werte vorliegen. Auf der im Juni d. J. abgehaltenen Konferenz des beratenden elektrischen Komitees wurden aus den dem augenblicklichen Stande der Arbeiten entsprechenden Ergebnissen vorläufige Werte abgeleitet, denen das Maß- und Gewichtskomitee zugestimmt hat, und die der Öffentlichkeit zur Kenntnis gegeben werden.

Die wichtigste der von dem beratenden Komitee für Photometrie ebenfalls im Juni d. J. gefaßten und vom internationalen Maß- und Gewichtskomitee gebilligten Resolutionen betrifft die Vereinheitlichung der Lichteinheit, d. h. der Einheit, die den Messungen der Lichtstärke von Lampen zugrunde zu legen ist. Nach langjährigen Verhandlungen und Beratungen einigte man sich, entsprechend einer bereits früher von deutscher Seite gegebenen Anregung, endgültig auf den von Amerika, England und Frankreich unterbreiteten Vorschlag, eine neue, auf der Strahlung des schwarzen Körpers beim Platinerstarrungspunkt beruhende Lichteinheit international am 1. Januar 1940 einzuführen. Zum Unterschied von den verschiedenen, früher gebräuchlichen international nicht eingeführten Lichteinheiten trägt diese Einheit den Namen „Neue Kerze" (N. K.) und ist dadurch definiert, daß die Leuchtdichte des schwarzen Körpers beim Platinerstarrungspunkt 60 N. K. auf die Fläche von 1 cm² betragen soll. Die Vergleichung der in den verschiedenen Ländern für diese Einheit ermittelten Werte soll in Zukunft im Bureau international des Poids et Mesures in Sèvres ausgeführt werden, um die Einheitlichkeit der „Neuen Kerze" in allen der Meterkonvention angeschlossenen Ländern zu gewährleisten. Weiter wurde zwar nicht die vom deutschen Vertreter (Dziobek) für die Messung andersfarbiger Lichtquellen vorgeschlagene Filtermethode angenommen, es wurde vielmehr nur festgesetzt, daß für die Bestimmung der photometrischen Größen solcher Lichtquellen ein Verfahren angewendet werden soll, das der vom internationalen Maß- und Gewichtskomitee bereits früher angenommenen Augenempfindlichkeitskurve Rechnung trägt. Die erwähnte Methode wurde jedoch für die Feststellung der Beziehung zwischen dem primären Etalon und den als sekundäre Etalons dienenden Glühlampen, die eine höhere photometrische Ausbeute besitzen, vorgeschrieben.

Eine weitere wichtige, in diesem Jahr getroffene Entscheidung des internationalen Maß- und Gewichtskomitees betrifft die bereits früher geplante Einsetzung eines dritten beratenden Komitees, das sich mit allen, eine genaue Messung der Temperatur betreffenden Fragen befassen und dem Maß- und Gewichtskomitee Vorschläge über eine internationale Vereinheitlichung der Temperaturskala machen soll.

Die Einheiten der Länge und der Maße, für welche die Prototype im Bureau international aufbewahrt werden, stehen seit vielen Jahren fest und sind als unveränderlich anzusehen. Ein weiterer Fortschritt ist vermutlich nur auf dem Gebiet der Längenmessung zu erzielen, wenn das Urmaß des Meters, das durch einen Platiniridiumstab dargestellt wird, durch eine Lichtwellenlänge ersetzt wird.

An den zu diesem Zwecke unternommenen Arbeiten hat die Reichsanstalt (Kösters) hervorragenden Anteil. Dieses neue Urmaß besitzt neben dem Vorteil, ein von der Natur selbst gegebenes unveränderliches Maß zu sein, das von Zufälligkeiten und der Veränderung der Prototype unabhängig ist, noch eine Reihe weiterer Vorzüge, von denen die folgenden genannt seien. Das Meter kann mit Hilfe von Lichtwellenlängen unabhängig von den Prototypen mit etwa der zehnfachen Genauigkeit ($0{,}2$–$0{,}3 \cdot 10^{-7}$) wie bei den letzteren dargestellt werden. Auch die relative Genauigkeit bei der Vergleichung von Maßstäben ist bedeutend größer.

Obwohl nun durch die Untersuchungen der Staatsinstitute die Überlegenheit der Darstellung des Meters durch Lichtwellenlängen gegenüber

der bisher gebräuchlichen einwandfrei nachgewiesen ist, hat das internationale Maß- und Gewichtskomitee in diesem Jahre keine sich hierauf beziehende Entscheidung getroffen.

Nachdem das internationale Maß- und Gewichtskomitee seine Befugnisse bereits mit Erfolg auf die vorgenannten Einheiten ausgedehnt hat, ist nicht anzunehmen, daß es sich in Zukunft hierauf beschränken wird. Es ist vielmehr zu erwarten, daß es versuchen wird, die Maßeinheiten noch weiterer auf physikalischer Grundlage beruhender Gebiete von internationaler, technischer und wirtschaftlicher Bedeutung seinem Einfluß zu unterwerfen. An der Lösung aller hierbei auftauchender Fragen wird die Reichsanstalt maßgeblich beteiligt sein.

Berlin-Charlottenburg, 5. Oktober 1937.

(Eingegangen 7. Oktober 1937.)

Eine neue Dissymmetrie im Effekt des elektrischen Feldes auf die rote Wasserstofflinie.

Von J. Stark und R. Ritschl.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Aus den bisherigen Veröffentlichungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Linien des Wasserstoffs ergibt sich folgendes Bild für den Fall, daß eine Linie quer zur Symmetrieachse eines Feldes beobachtet wird, dessen Stärke entlang der Achse, beginnend an der Oberfläche einer Elektrode, inhomogen ist, z. B. von der Kathodenoberfläche eines Glimmstromes in einer engen Röhre (Lo-Surdo-Röhre) erst bis zu einem Höchstwert ansteigt und dann mit weiter wachsendem Abstand von der Kathode wieder abfällt. Diese Verhältnisse sind in der Abb. 1 an den p-Komponenten ± 4 der Linie H_α schematisch veranschaulicht; in ihr ist längs der Ordinate der Abstand von der Kathode angetragen, längs der Abszisse die Ablenkung der kurzwelligen und diejenige der langwelligen Komponente. Gemäß dieser Abbildung ist vollkommene Symmetrie zwischen den zwei Komponenten in bezug auf die unbeeinflußte Linie vorhanden, wobei vorausgesetzt ist, daß der Effekt zweiter Ordnung neben demjenigen erster Ordnung vernachlässigt werden kann. Es sind also die Ablenkungen beider Komponenten für denselben Abstand gleich groß und der Höchstwert der Ablenkungen tritt für denselben Abstand auf. Dies ist das Ergebnis der bisherigen Erfahrung und Darstellung. Wählt man indes gewisse Versuchsbedingungen und prüft man sorgfältig und quantitativ scharf das Zerlegungsbild von H_α aus der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes, dann bemerkt man eine Dissymmetrie zwischen ihren kurz- und langwelligen Komponenten, wie sie zu ihrer Veranschaulichung übertrieben groß in der Abb. 2 dargestellt ist.

Abb. 1. Abb. 2.

Es sind nämlich die Ablenkungen der zwei Komponenten für den gleichen Abstand von der Kathode im allgemeinen ein wenig voneinander verschieden; so erscheinen ihre Höchstwerte für verschiedene Abstände, und zwar tritt der Höchstwert der Ablenkung für die langwellige Komponente bei einem etwas größeren Abstand von der Kathode auf, und der auf ihn folgende Kurvenast der langwelligen Komponente erscheint verglichen mit demjenigen der kurzwelligen etwas gehoben oder von der Kathode weg verschoben.

Die vorstehende Dissymmetrie in der Zerlegung der Linie H_α hat der eine von uns (Stark) bereits im Jahre 1929 in seinem Privatlaboratorium erhalten, und zwar an einer Quarzglasröhre von 1,5 mm Durchmesser bei einem Kathodenfall von 18000 V mit einem Plangitter (15000 Striche auf dem Zoll, $6{,}8 \times 9{,}9$ cm^2

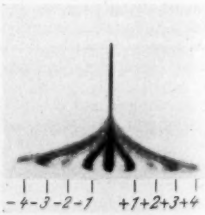

Abb. 3.

geteilte Fläche, zweite Ordnung) mit einem Spaltrohrobjektiv von 65 cm Brennweite und einem Kameraobjektiv von 72 cm. In dem Linienspektrogramm (Abb. 3, Vergrößerung 1:6)

sind ungetrennt die p- und die s-Komponenten enthalten. Wie man aus ihm, vor allem an den durch große Schwärzung ausgezeichneten Höchstwerten der Ablenkungen ersieht, liegen sie für die langwelligen Komponenten bei etwas größeren Abständen von der Kathodenoberfläche als die entsprechenden kurzwelligen Komponenten, und zwar nimmt dieser Unterschied mit wachsender Komponentennummer (am Fuß des Linienbildes eingetragen) zu.

Die vorstehende Dissymmetrie ist so merkwürdig, daß von Anfang der stärkste Zweifel dagegen angebracht war, daß sie in dem Vorgang der Lichtemission selbst begründet und nicht lediglich durch die angewandte optische Beobachtungsmethode vorgetäuscht ist. Wir haben darum lange Zeit hindurch Nachprüfungen durchgeführt unter Abwandlung der elektrischen und der optischen Versuchsbedingungen. Dabei wurden die optischen Apparate (Gitter, Abbildungsobjektive), die der eine von uns in seinem Privatlaboratorium verwendet hatte, durch Apparate der Reichsanstalt ersetzt; ferner wurde dafür Sorge getragen, daß die unzerlegte Linie streng senkrecht zur unteren Grenzlinie des Spektrogramms stand. Trotz aller Zweifel ergab sich aber die neue Dissymmetrie immer wieder, wenn sie auch in ihrer Größe mit den Versuchsbedingungen in den verschiedenen Stromröhren schwankte. Schließlich erhielten wir sie bereits vor zwei Jahren auch mit der weiter unten beschriebenen Versuchsanordnung an einer Anode mit dem gleichen Vorzeichen wie an einer Kathode in einer Lo-Surdo-Röhre. Darum haben wir die Überzeugung gewonnen, daß die neue Dissymmetrie wirklich einen neuen Effekt darstellt und nicht bloß apparativ vorgetäuscht ist. Aus diesem Grunde haben wir uns jetzt zur Veröffentlichung einiger unserer Ergebnisse entschlossen. So stellt die Abb. 4 unsere

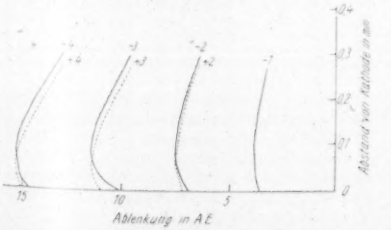

Abb. 4.

Messungen an den Komponenten der Linie H_α dar, die an einem in der Reichsanstalt gewonnenen Spektrogramm (Plangitter 15000 Striche auf dem Zoll, 6,8 × 9,9 cm², Hohlspiegel mit 150 cm Brennweite, Dispersion bei H_α 10,7 A/mm) durchgeführt wurden. Als Ordinate ist in ihr wieder der Abstand von der Kathode einer Lo-Surdo-Röhre (Quarzglas, Durchmesser 1 mm, Spannung 8000 V, Stromstärke 1,5 mA) aufgetragen, als Abszisse die für einen jeden Kathodenabstand erhaltene Verschiebung der lang- und der kurzwelligen Komponenten, und zwar auf derselben Abszissenseite zur Erleichterung des Vergleichs der beiden Komponenten. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, zeigen die drei p-Komponenten ± 2, ± 3 und ± 4 den neuen Effekt; es liegt der Höchstwert der Ablenkung für die langwelligen (—) Komponenten bei etwas größeren Abständen als für die kurzwelligen (+) Komponenten, ferner ist oberhalb der Abstände für die Höchstwerte der Kurvenast der langwelligen Komponenten über denjenigen der kurzwelligen gehoben (größere Ablenkung); dagegen ist für kleinere Abstände die Ablenkung für die kurzwelligen Komponenten größer; ferner nimmt der Effekt mit wachsender Gliednummer zu. Es sei noch ausdrücklich bemerkt, daß bei den Werten in Abb. 4 sowohl der Gang der Dispersion wie der Ablenkungseffekt zweiter Ordnung in Rechnung gestellt ist.

Zum Unterschied von der Dissymmetrie[1]) der Intensitäten von lang- und kurzwelligen Komponenten der Wasserstofflinien im Quereffekt und der entgegengesetzten Intensitätsdissymmetrie[2]) im Längseffekt sei die neue Dissymmetrie Felddissymmetrie genannt.

Die Felddissymmetrie im Effekt des elektrischen Feldes auf die Wasserstofflinie H_α darf wohl experimentell als sichergestellt gelten. Es erhebt sich nun die Frage nach der Deutung der neuen Erscheinung. Man kann zunächst an folgende zwei Möglichkeiten denken.

Erstens mag die Feldstärke in einem bestimmten Abstand von der Basiselektrode des inhomogenen Feldes am Orte der Emissionsträger der lang- und der kurzwelligen Komponenten genau die gleiche Größe haben, so daß die an diesen Orten emittierten Komponenten entgegengesetzt gleich große Frequenzänderungen im Vergleich zur unbeeinflußten Linie erfahren. Aber bei der Fortpflanzung der Komponentenstrahlen im inhomogenen Feld mögen diese noch während des Emissionsaktes eine Ablenkung und Krümmung durch das inhomogene Feld erfahren, so daß sie dem

1) J. Stark, Naturwiss. **2**, 145, 1914; H. Wilsar, Gött. Nachr. S. 85, 1914; H. Lunelund, Ann. Phys. **45**, 517, 1914.

2) J. Stark, Naturwiss. **17**, 568, 983, 1929; Ann. Phys. **4**, 607, 1930.

Beobachter außerhalb des Feldes von verschiedenen Orten aus dem Feld zu kommen scheinen. Ist diese Deutung richtig, dann muß die Felddissymmetrie sich umkehren, wenn unter Erhaltung der Inhomogenität oder Divergenz des Feldes lediglich die Richtung des Feldes umgekehrt wird. Einen Versuch dieser Art haben wir, wie weiter unten mitgeteilt wird, angestellt und das Ergebnis erhalten, daß die Felddissymmetrie zwischen der lang- und der kurzwelligen Komponente ± 4 von H_α sich nicht umkehrt, wenn unter Erhaltung der Divergenz des Feldes lediglich die Feldrichtung umgekehrt wird.

Zweitens mag die Feldstärke für den gleichen Abstand von der Basiselektrode an den Orten der Emissionsträger der lang- und der kurzwelligen Komponente für diese einen anderen Wert als für jene haben, so daß infolge der verschiedenen Werte der Feldstärke die Verschiebungen der zwei verglichenen Komponenten für denselben Abstand von der Basiselektrode verschieden groß werden. Wie gleich vorweggenommen sei, kann diese Verschiedenheit der Feldstärken an den Orten der Emissionsträger der zwei Komponenten dadurch bewirkt sein, daß ein jeder Emissionsträger das über ihn gelagerte äußere elektrische Feld durch sein elektrisches Eigenfeld beeinflußt, es je nach dessen Richtung und den Vorzeichen benachbarter Raumladungen etwas vergrößert oder verkleinert. Ist ein solcher Effekt vorhanden, so wird die Felddissymmetrie der lang- und der kurzwelligen Komponenten bei Umkehrung der Richtung des äußeren Feldes unter Erhaltung seiner Inhomogenität sich nicht umkehren, da ja gleichzeitig mit der Richtung des äußeren Feldes auch seine Beeinflussung durch die Komponententräger an deren Ort sich umkehrt. Der nachstehend beschriebene Versuch hat in der Tat ergeben, daß die Felddissymmetrie der lang- und kurzwelligen Komponenten mit der Richtung des äußeren Feldes sich nicht umkehrt.

Die von uns gewählte Versuchsanordnung ist in ihrem wesentlichen Teil durch die Abb. 5 veranschaulicht. Die 0,5 mm dicke Kathode K einer Kanalstrahlenröhre (16000 V Kathodenfall, 20 mA Stromstärke) besaß in ihrer Mitte eine Bohrung von 0,5 mm Durchmesser, ihr war auf der Rückseite in 3 mm Abstand ein bis zum Ende von einem Quarzglasrohr umhüllter, 2 mm dicker Draht aus Eisen als Anode A so gegenübergestellt, daß das aus dem Kanal in der Kathode nach rückwärts austretende Kanalstrahlenbündel gerade auf die Mitte der Drahtendfläche auffiel. Diese diente als Anode, die ebene Rückseite der Kathode als Kathode eines Feldes zwischen beiden, indem zwischen ihnen eine Spannungsdifferenz von 5000 V aufrechterhalten wurde. Dieses Feld war ähnlich wie dasjenige vor der Kathode einer Lo-Surdo-Röhre inhomogen; es war nämlich die Kraftliniendichte unmittelbar vor seiner Anode am größten und nahm von da weg nach der Kathode zu infolge der Divergenz der Kraftlinien ab. Vor der Anode war ähnlich wie vor der Kathode in der Lo-Surdo-Röhre eine Raumladungsschicht vorhanden, aber von umgekehrtem Vorzeichen.

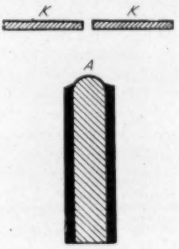

Abb. 5.

Während nämlich unmittelbar vor der Glimmstromkathode (Lo-Surdo-Röhre) eine dünne Schicht positiver Raumladung liegt und auf diese in etwas größerem Abstand eine ziemlich ausgedehnte Schicht einer aus freien Elektronen bestehenden Raumladung folgt, liegt unmittelbar vor der Anode in unserer Anordnung eine Schicht negativer Raumladung freier Elektronen. In dem mit unserer Anordnung erhaltenen Spektrogramm fällt die Ablenkung der Komponenten (elektrische Feldstärke) von der Anodenfläche weg nach der Kathode zu ähnlich ab, wie in dem Spektrogramm von der Lo-Surdo-Röhre oberhalb des Höchstwertes der Ablenkung. Zum quantitativen Nachweis der Felddissymmetrie der lang- und der kurzwelligen Komponenten ± 4 mußte darum für verschiedene Abstände von der Anode der Abstand der zwei Linienkomponenten von der unbeeinflußten Linie ermittelt werden. Hierbei war der Umstand störend, daß die zwei Linienkomponenten die bereits erwähnte Intensitätsdissymmetrie zeigten, insofern die kurzwellige Komponente erheblich intensiver als die langwellige war, weil die Kanalstrahlen hinter der Kathode entgegengesetzt zu dem hier wirkenden Feld liefen und die bewegte Intensität der Linie H_α hier erheblich größer war als ihre ruhende Intensität. Dieser Umstand war aber für die Sicherheit des Nachweises der Hebung der langwelligen Komponente im Vergleich zur kurzwelligen gerade von Vorteil. Denn da sie weniger

intensiv als diese war, konnte die Vergrößerung ihrer Ablenkung nicht durch ihre stärkere photographische Verbreiterung infolge intensiverer Schwärzung vorgetäuscht sein. Die Messung der Ablenkung erfolgte, indem auf den äußeren Rand der Komponenten ± 4 eingestellt wurde; da die kurzwellige Komponente $+4$ intensiver geschwärzt war als die langwellige, erschienen die Ablenkungen für jene etwas vergrößert. Gleichwohl ergaben sich für die langwellige Komponente erheblich größere Ablenkungswerte als für die kurzwellige. In Abb. 6 sind die für die zwei Komponenten ± 4 von H_α erhaltenen Ablenkungswerte entlang dem Abstand von der Anode ähnlich wie in Abb. 4 dargestellt.

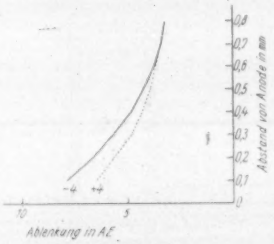

Abb. 6.

Wenn es durch die bisherigen experimentellen Untersuchungen zum mindesten wahrscheinlich gemacht ist, daß die Felddissymmetrie der lang- und der kurzwelligen Linien von H_α durch eine Wirkung des elektrischen Feldes ihrer Linienträger auf umgebende Raumladungen bedingt ist, so erhebt sich die Frage, aus welchem Grunde diese Wirkung für die zwei Linienkomponenten entgegengesetztes Vorzeichen hat. Diese Frage beantwortet sich auf Grund der Folgerung des einen[1]) von uns ungezwungen, daß nämlich die Träger der langwelligen Komponenten der Wasserstofflinien im elektrischen Feld axial so eingestellt sind, daß das ihnen zugeordnete Elektron auf der nach der Anode des äußeren Feldes schauenden Seite des H-Atoms liegt, während die Träger der kurzwelligen Komponenten axial entgegengesetzt so eingestellt sind, daß das ihnen zugeordnete Elektron auf der nach der Kathode des äußeren Feldes schauenden Atomseite liegt. Die elektrischen Felder der zwei Linienträger entgegengesetzter axialer Einstellung haben also in bezug auf das übergelagerte äußere Feld entgegengesetzte Richtungen und darum entgegengesetzte Wirkungen auf die in ihrer unmittelbaren Nähe befindlichen Raumladungen, also auch entgegengesetzte Wirkungen auf das an ihrem Orte herrschende Feld.

Weitere Veröffentlichungen über die neue Dissymmetrie im Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien sind in Vorbereitung.

Berlin-Charlottenburg, September 1937.

(Eingegangen 30. September 1937.)

Neue Beobachtungen über die Intensitätsdissymmetrie in der Lichtemission von Kanalstrahlen.

Von J. Stark und H. Verleger.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

1. Einleitung[1]).

Wie ich zusammen mit einer Reihe von Mitarbeitern gezeigt[2]) habe, ist die bewegte Emission von Serienlinien von Kanalstrahlen im allgemeinen in bezug auf die Geschwindigkeitsachse der Kanalstrahlen polarisiert in einem Maße, das abhängt von der Serienart und der Gliednummer. Wie ich weiter durch Beobachtungen und Messungen nachgewiesen[3]) habe, weist die bewegte Emission von Serienlinien durch Kanalstrahlen im allgemeinen eine Intensitätsdissymmetrie auf in bezug auf die Ebene senkrecht zur Achse der Kanalstrahlengeschwindigkeit (90°), insofern die Intensität in einer Richtung α kleiner als 90° im allgemeinen verschieden ist von der Intensität in einer Richtung $180° - \alpha$, und zwar gibt es Linien, bei denen das Intensitätsverhältnis $I_\alpha / I_{180-\alpha}$ kleiner ist als 1 und Linien, bei denen dieses Verhältnis größer ist als 1.

Diese zwei Erscheinungen, Polarisation und Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission von Kanalstrahlen, habe ich in der Bezeichnung Axialitätseffekt zusammengefaßt. Dieser Effekt ist von grundlegender Bedeutung. Es läßt sich nämlich aus ihm erstens die Folgerung ziehen,

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 572, 1937.

1) Verfaßt von J. Stark.

2) J. Stark und H. Lunelund, Ann. d. Phys. **46**, 68, 1914; J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, S. 54, Polytechnische Buchhandlung Seydel, Berlin 1927; J. Stark, R. Ritschl und H. Bomke, Physik. Zeitschr. **37**, 427, 1936; J. Stark und M. Schön, Physik. Zeitschr. **37**, 431, 1936; J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **38**, 357, 360, 1937.

3) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur, S. 85, Polytechn. Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927; Ann. d. Phys. **5**, 665, 1930.

daß die aus Elektronen bestehende Hülle der chemischen Atome und damit diese selbst eine axiale Struktur besitzen. Zweitens folgt aus ihr die Unhaltbarkeit der dogmatischen Atomtheorien von Bohr, Heisenberg, Schrödinger u. a., da sich die Erscheinungen der Axialität der Lichtemission durch sie weder folgern noch nach ihrer Entdeckung nachträglich ableiten ließen. Dieses Versagen der dogmatischen Atomtheorien gegenüber der neuen Erscheinung war wohl der Grund, daß sich ihre Vertreter über sie ausschwiegen, gleichwohl aber behaupteten, daß die Theorie in ihrer modernsten Fassung lückenlos und quantitativ die Erfahrung darstelle. Die Unmöglichkeit, die neue Erscheinung aus den herrschenden Atomtheorien abzuleiten und das Schweigen ihrer Vertreter darüber hatte bei der lähmenden Wirkung der dogmatischen Theorien wiederum zur Folge, daß auch keine experimentellen Arbeiten, abgesehen von einer einzigen, welche indes fehlerhaft ist, sich mit der neuen Erscheinung befaßten. Ich selbst konnte sie nicht weiter experimentell verfolgen, da mir zunächst nicht die Hilfsmittel eines physikalischen Institutes zur Verfügung standen und da dann vom Frühjahr 1933 bis Herbst 1936 meine Zeit durch Verwaltungsarbeit voll in Anspruch genommen war. Darnach habe ich aber die experimentelle Untersuchung der Axialität der Lichtemission zusammen mit geschätzten Mitarbeitern wieder aufgenommen. Nachdem in mehreren Arbeiten die wesentlichen Züge der Polarisation der Lichtemission von Kanalstrahlen festgestellt waren, konnten wir die hier vorliegenden Untersuchungen über die Intensitätsdissymmetrie in Angriff nehmen. Sie haben zum Gegenstand den Gang der Intensitätsdissymmetrie in einer Serie, sowie ihr Vorzeichen und ihre Größe bei verschiedenen Serien- und Funkenlinien mehrerer Elemente.

2. Methoden.

Die in der vorliegenden Untersuchung angewandte Methode zur Vergleichung der Intensitäten in zwei Richtungen, symmetrisch zur Ebene senkrecht zur Kanalstrahlenachse, war die Zweispiegelmethode, welche von dem einen von uns in einer früheren Mitteilung[1]) ausführlich beschrieben ist; es wurde also verglichen die Intensität I_{45} in der Richtung 45° mit der Intensität I_{135} in der Richtung 135° und das Verhältnis I_{45}/I_{135} als Maß der Intensitätsdissymmetrie gebildet. Als Spiegel S wurden verwendet dünne Glasplättchen, auf welche eine gut reflektierende Aluminiumschicht aufgedampft war. Sie wurden in genau bestimmter Winkellage auf die Seitenflächen eines Keils aufgesetzt, der in den massiven eisernen Zylinder zwischen Kanalstrahlenröhre und dem Leuchtraum so eingefräst war, wie es aus der Abb. 1 zu ersehen ist. Die Länge des Kanalstrahlenbündels, an welcher die Intensitätsdissymmetrie untersucht werden sollte, betrug 5 mm; sie wurde durch geeignete Objektive unmittelbar und über die zwei Spiegel S scharf durch ein Fenster Q aus Quarzglas auf den Spektrographenspalt abgebildet; im Spektrogramm erschienen also in der bekannten Weise für eine jede Linie drei Bilder übereinander: das Bild in der Mitte für die Emissionsrichtung 90°, und darüber und darunter die Bilder für die Emissionsrichtungen 45° und 135°. Wenn die abgebildete Linie ruhend war, also von den gestoßenen Atomen des Gases im Leuchtraum emittiert wurde, hatten die drei Linienbilder die gleichen Wellenlängen, lagen also scharf übereinander. Wenn dagegen die abgebildete Linie von den bewegten Kanalstrahlatomen selbst emittiert wurde (bewegte Emission), waren die Linienbilder für die Emissionsrichtungen 45° und 135° gegen das Bild für die Emissionsrichtung 90° entsprechend dem Dopplereffekt für die Geschwindigkeit der Linienträger, I_{45} nach violett, I_{135} nach rot, verschoben.

Aus der Abb. 1 ist der Bau der von uns verwendeten Röhre zu entnehmen. Die Kathode K war ein 10 cm langer Zylinder aus Eisen. Der Kanal in ihrer Achse, durch den die Kanalstrahlen aus dem Entladungs- in den Leuchtraum liefen, hatte einen Durchmesser von 1,8 mm. In der Mitte zwischen dem Entladungs- und dem Leuchtraum war der Kanal unterbrochen durch einen größeren Hohlraum H, an den zwei kurze weite Leitungen P zu zwei dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpen angesetzt waren. Als Anode A diente ein Metallzylinder, der, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, bis zur Kathode herangeführt, aber von ihr isoliert war und an seinem dieser gegenüberliegenden Ende eine Wasserkühlung W besaß zur Ableitung der Wärme aus den auftreffenden Kathodenstrahlen. An den Entladungsraum war die Zuleitung G_1 angeschlossen, durch welche das Gas einströmte, dessen Linien untersucht werden sollten; an dem Leuchtraum saß die Zuleitung G_2 für das Gas, in welchem die Kanalstrahlen aus dem Entladungsraum verlaufen sollten.

Beim Betrieb der beschriebenen Kanalstrahlenröhre erfährt das Reflexionsvermögen der zwei Spiegel im allgemeinen fortschreitend mit der Betriebsdauer eine Änderung. Es können nämlich aus dem Kanalstrahlenbündel durch Zerstreuung Kanalstrahlen auf den unteren Spiegel treffen und eine Zerstäubung desselben bewirken

1) J. Stark, Die Axialität usw., S. 86.

oder es können die zwei Spiegel infolge der Zerstäubung der Kanalwand zum Teil mit einer anders reflektierenden Schicht sich bedecken. Diese Änderung des Reflexionsvermögens der beiden Spiegel konnten wir an der Intensitätsverteilung der von ihnen gelieferten Linienbilder verfolgen. Sowie sie einen störenden Betrag erreicht hatte, wurden die beschädigten Spiegel durch neue ersetzt. Um auch Kanalstrahlen untersuchen zu können, die wie die Quecksilberkanalstrahlen stark zerstäubend wirken, haben wir vor die Spiegel entlang der Oberfläche des Kanals ein dünnes Quarzplättchen gesetzt, so daß durch dieses die Spiegel vor der Wirkung der Zerstäubung geschützt

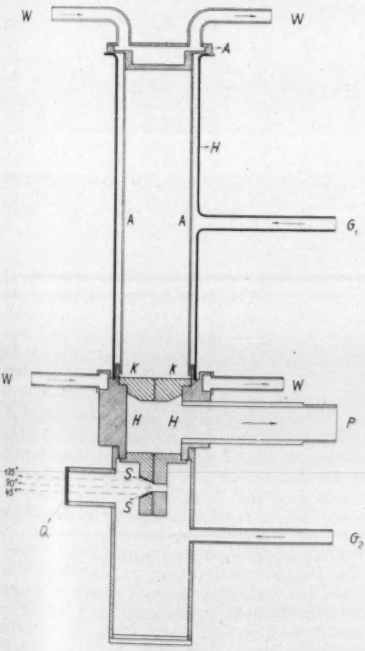

Abb. 1.

waren; das Quarzplättchen selbst bedeckte sich auf der Austrittsfläche des Lichtes zu den Spiegeln nicht mit einer undurchsichtigen Zerstäubungsschicht, weil seine an das Kanalstrahlenbündel grenzende Oberfläche von streifenden Kanalstrahlen getroffen und durch diese von einem etwaigen Zerstäubungsbeschlag gereinigt wurde. Bei längerem Betrieb trübt sich allerdings das Quarzglasplättchen etwas und muß dann durch ein neues ersetzt werden.

Bei dem spektrographischen Vergleich der Intensitäten in den zwei Linienbildern für die Richtungen 45° und 135° hat man mit zwei Ursachen eines Intensitätsunterschiedes zu rechnen. Erstens kann ein Schwärzungsunterschied der zwei Linienbilder durch den Vorgang der Emission bedingt sein (emissive Intensitätsdissymmetrie, emissiver Schwärzungsunterschied). Zweitens kann selbst für den Fall, daß der emissive Schwärzungsunterschied o ist, ein Unterschied der Schwärzungen der zwei Linienbilder durch die Optik der spektrographischen Abbildung verursacht sein (apparativer Schwärzungsunterschied). Es können nämlich die Reflexionen an den zwei Spiegeln verschieden intensive Bilder liefern; ferner kann der Strahlengang für die zwei Bilder durch das Objektiv, welches die zu vergleichenden Emissionen auf den Spektrographenspalt abbildet, und der Strahlengang durch den Spektrographen selbst verschiedene Intensitäten (Schwärzungen) von I_{45} und I_{135} im Spektrogramm bedingen. Wenn es uns auch durch möglichst sorgfältige Einstellung der verwendeten Optik gelungen ist, Spektrogramme zu erhalten, in denen der apparative Schwärzungsunterschied der Linienbilder für 45° und 135° praktisch o ist, so ist doch im allgemeinen mit einem kleinen apparativen Schwärzungsunterschied zu rechnen. Man darf nicht etwa glauben, daß man durch Vertauschung der zwei verwendeten Spiegel den apparativen Schwärzungsunterschied eliminieren oder in Rechnung stellen kann; denn gleichzeitig mit dieser möglichen Fehlerquelle ist ja die Fehlerquelle aus der Ungleichheit der Strahlengänge für die zwei Bilder im Spektrographen im allgemeinen mit im Spiel und diese Strahlengänge vertauschen sich nicht gleichzeitig mit der Vertauschung der zwei Spiegel durch ihre Drehung um 180°. Auf die Erzielung von möglichst gleichen Strahlengängen für die zwei Bilder im Spektrographen ist besonders große Sorgfalt zu verwenden. So müssen die drei Linienbilder für 45°, 90° und 135° für den Fall der ruhenden Emission im Spektrogramm genau übereinander liegen; falls sie ein wenig gegeneinander verschoben sind, wie es z. B. in einem von anderen Verfassern veröffentlichten Spektrogramm der Fall ist, dann muß aus dieser Verschiebung gefolgert werden, daß die Einstellung des Spektrographen nicht genau war. Spektrogramme, welche diesen Fehler zeigen, bieten keine zuverlässige Unterlage für eine Aussage über die emissive Intensitätsdissymmetrie.

Um auch bei sorgfältiger optischer Einstellung das Auftreten der apparativen Intensitätsdissymmetrie kontrollieren und in Rechnung stellen zu können, haben wir nach dem Vorgang des einen von uns sogenannte Basis- oder Vergleichslinien verwendet, für welche anzunehmen ist, daß ihre emissive Intensitätsdissymmetrie klein ist im Vergleich zur emissiven Intensitätsdissymmetrie der zu untersuchenden Linien. Als solche Vergleichslinien wurden früher Bandenlinien des Wasserstoffs und Stickstoffs und ruhende Quecksilberlinien verwendet. Doch lag darin ein schwacher Punkt der früheren Untersuchungen des einen von uns, daß die verwendeten Vergleichslinien z. T. nicht nahe genug bei den zu untersuchenden Linien lagen oder nicht aus denselben Spektrogrammen wie diese entnommen wurden. Um darum bei der vorliegenden Untersuchung derartige Unsicherheiten zu vermeiden, haben wir als Vergleichslinien ruhende Linien des Wasserstoffs, Heliums und Neons verwendet, die in großer Nähe bei den zu untersuchenden bewegten Linien lagen und in denselben Spektrogrammen wie diese auftraten. Die von uns angegebenen Werte für die Intensitätsdissymmetrie bewegter Linien für die Emissionsrichtungen 45° und 135° enthalten darum noch die Intensitätsdissymmetrie ruhender Serien und Bandenlinien; doch ist diese nach den bisher vorliegenden Erfahrungen klein gegenüber der Intensitätsdissymmetrie zahlreicher bewegter Linien. Zudem kam es uns weniger auf den absoluten Wert der Intensitätsdissymmetrie einer einzelnen Linie an, als vielmehr auf den Vergleich der Werte der Intensitätsdissymmetrie für verschiedene Linien desselben Elementes.

Die Ermittlung des emissiven Intensitätsverhältnisses I_{45}/I_{135} erfolgte nach der von dem einen von uns angegebenen Methode[1]). Durch Photometrierung von ruhenden Vergleichslinien (r) und der zu untersuchenden bewegten Linie (b) mittels des registrierenden Photometers der Reichsanstalt bei einer Vergrößerung von 1:15 und des photographischen Abdrucks eines Keiles bekannter Schwärzungsstufen wurden die Schwärzungsdifferenzen $(S_{45}-S_{135})_b$ und $(S_{45}-S_{135})_r$ ermittelt; es ergab sich dann in erster Näherung[2]) das photographische Intensitätsverhältnis

$$\left(\frac{I_{45}}{I_{135}}\right)_p = 1 + \frac{(S_{45}-S_{135})_b - (S_{45}-S_{135})_r}{m},$$

worin m den Schwärzungsquotienten der verwendeten Platte bezeichnet. Da infolge des Dopplereffektes I_{45} und I_{135} etwas verschiedene Wellenlängen hatten, mußte das so erhaltene photographische Intensitätsverhältnis noch entsprechend den photographischen Empfindlichkeiten[1]) e_{45} und e_{135} auf das energetische emissive Intensitätsverhältnis umgerechnet werden gemäß der Formel

$$\frac{I_{45}}{I_{135}} = \left(\frac{I_{45}}{I_{135}}\right)_p \cdot \frac{e_{135}}{e_{45}}.$$

Die Genauigkeit der Werte des Intensitätsverhältnisses I_{45}/I_{135} in den weiter unten folgenden Zahlentafeln beträgt ± 3 Einheiten in der zweiten Dezimale.

Die von uns verwendeten Spektrographen waren der Steinheil-Spektrograph G. H. mit einem Prisma und Objektiven von 19,5 cm Brennweite (Dispersion: für H_α 466, für H_β 169, für H_γ 98, für H_δ 79 AE/mm), ferner der gleiche Spektrograph mit drei Prismen und Objektiven von 19,5 cm Brennweite (Dispersion: für H_α 188, für H_β 56, für H_γ 32, für H_δ^* 23 AE/mm) und der Hilgersche Quarzspektrograph mit einem Prisma und Objektiven von ungefähr 54 cm Brennweite (Dispersion: für H_α 130, für H_β 70, für H_γ 40 AE/mm).

Für einen positiven Erfolg von Untersuchungen über die Intensitätsdissymmetrie bewegter Spektrallinien ist die Wahl der Versuchsbedingungen ebenso wichtig wie die Wahl und Einstellung der verwendeten Optik. Denn die Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission von Kanalstrahlen ist zweifellos ebenso wie ihre Polarisation eine Folge der axialen Einstellung der Kanalstrahlenatome infolge der Wechselwirkung mit den ihnen begegnenden freien Elektronen und Gasmolekülen, wie dies bereits für die Polarisation nachgewiesen ist. Wie diese abhängig ist von dem Druck des durchlaufenen Gases und von der Zahl der in ihm vorhandenen freien Elektronen, so darf auch für die Intensitätsdissymmetrie erwartet werden, daß sie von dem Druck und der Art des durchlaufenen Gases und von der in diesem vorhandenen Zahl von freien Elektronen bestimmt wird. Es bedarf besonderer Untersuchungen über diese Abhängigkeit der Intensitätsdissymmetrie. Wir haben uns zunächst begnügt festzustellen, daß die Intensitätsdissymmetrie in der Tat von dem Gasdruck des durchlaufenen Gases abhängt und zwar für den Fall von Wasserstoffkanalstrahlen

1) J. Stark, Die Axialität usw., S. 63.

2) Bei Werten des Intensitätsverhältnisses größer als 1,15 oder kleiner als 0,85 wurde das quadratische Glied in der Reihenentwicklung für $e^{\frac{\Delta S}{m}}$ berücksichtigt.

1) I.G. Farbenindustrie AG., Agfa, in Wolfen sind wir für die Mitteilung der spektralen Empfindlichkeitsverteilung für die von uns verwendeten Trockenplatten (darunter die Isopan-ISS-Platte) zu großem Dank verpflichtet.

in Helium und für Heliumkanalstrahlen in Wasserstoff ungefähr bei 0,1 mm einen Höchstwert hat. Wir haben darum bei den meisten unserer Aufnahmen den Druck des Heliums bzw. Wasserstoffs im Leuchtraum zu 0,12 mm gewählt. Für Neon im Leuchtraum betrug der Druck 0,08 mm. Ferner haben wir die Oberfläche des Kanalstrahlenkanals vor und hinter dem zu untersuchenden Abschnitt des Kanalstrahlenbündels mit einem dünnen Messingröhrchen ausgekleidet, weil dieses unter auftreffenden Kanalstrahlen eine intensive Emission freier Elektronen liefert.

Bei der Vergleichung der Werte der Intensitätsdissymmetrie für verschiedene Serienlinien und Elemente hat man ihre gekennzeichnete Abhängigkeit von Druck und Art des durchlaufenen Gases und der Zahl freier Elektronen im Augé zu behalten. Es können nur solche Werte miteinander verglichen werden, welche aus demselben Spektrogramm oder aus Spektrogrammen unter den gleichen Bedingungen erhalten wurden.

Wie weiter von dem einen[1]) von uns bereits festgestellt wurde und von vornherein zu erwarten ist, hängt die Größe der Intensitätsdissymmetrie ab von der Geschwindigkeit der Linienträger und zwar nimmt sie im allgemeinen zu mit wachsender Geschwindigkeit. Auch diese Abhängigkeit bedarf noch der eingehenden quantitativen Untersuchung. Wir haben uns in der vorliegenden Untersuchung zunächst damit begnügt, große Geschwindigkeiten der Linienträger zu erhalten und in den weiter unten folgenden Zahlentafeln die mittlere Geschwindigkeit, d. i. diejenige des Höchstwertes der Schwärzung im Dopplerstreifen, anzugeben.

3. Wasserstofflinien.

In der Zahlentafel I sind unsere Messungen an ausgewählten Aufnahmen für die vier ersten Linien der Balmerschen Wasserstoffserie zusammengestellt. Die in der vierten Spalte angegebenen Werte für die Polarisation der Linien H_α, H_β, H_γ sind die Höchstwerte aus einer Veröffentlichung von J. Stark und M. Schön[2]), der Wert für H_δ ist aus einer früheren Mitteilung[3]) von uns entnommen. Wie aus der Zahlentafel zu ersehen ist, hat bei allen vier Wasserstofflinien die Intensitätsdissymmetrie (I_{45}/I_{135}) die gleiche Richtung. Es ist nämlich die Vorwärtsstrahlung in Richtung der Kanalstrahlen weniger intensiv als die Rückwärtsstrahlung. Während entlang der Serie die Polarisation mit steigender Gliednummer abnimmt, ändert sich die Intensitätsdissymmetrie nur wenig mit steigender Gliednummer und zwar scheint sie etwas zuzunehmen.

Zahlentafel I.

Mittlere Geschwindigkeit $5{,}61 \cdot 10^7$ cm/sec.

Linie	Aufnahme Nr.	Durchlaufendes Gas	Polarisation I_p/I_s	I_{45}/I_{135}
H_α	71	*Ne*	1,44	0,93
6563	72	*Ne*		0,95
H_β	28b	*He*	1,43	0,91
4861	44a	*He*		0,93
H_γ	28b	*He*	1,23	0,96
4341	44a	*He*		0,91
H_δ	28d	*He*	1	0,96
4102	44b	*He*		0,91

Die Unterschiede zwischen den Zahlenwerten des Verhältnisses I_{45}/I_{135} für eine einzelne Linie sind nicht ausschließlich auf Messungsfehler zurückzuführen, sondern haben vor allem darin ihren Grund, daß die Versuchsbedingungen für die verschiedenen Aufnahmen, insonderheit die Zahlen der freien Elektronen, nicht die gleichen waren, wovon ja, wie oben dargelegt wurde, die Intensitätsdissymmetrie beeinflußt wird.

4. Heliumlinien.

In der Zahlentafel II sind unsere Messungen an ausgewählten Spektrogrammen für eine Reihe von Heliumlinien zusammengestellt. Es sind dazu für einzelne Linien folgende Bemerkungen zu machen.

Zahlentafel II.

Mittlere Geschwindigkeit $3{,}95 \cdot 10^7$ cm/sec.

Linie	Aufnahme-Nr.	Durchlaufendes Gas	Polarisation I_p/I_s	I_{45}/I_{135}
3889	42b	H_2	1,13	$< 0{,}91$
$2s-2p$	42d	H_2		$< 0{,}97$
	54e	H_2		$< 0{,}90$
5876	43d	H_2	1,39	0,98
$2p-3d$	46a	H_2		0,89
	54b	H_2		0,90
4472	42a	H_2	1,24	0,93
$2p-4d$	42b	H_2		0,87
	43d	H_2		0,95
	54d	H_2		0,81
5016	61	H_2	1,10	$> 1{,}31$
$2S-3P$	70	*Ne*		$> 1{,}17$
4922	63	*Ne*	1,42	> 1
$2P-4D$	68d	*Ne*		> 1
	70			> 1
4388	61	H_2	1,42	> 1
$2P-5D$				

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **4**, 665, 1930.
2) J. Stark und M. Schön, Physik. Zeitschr. **37**, 431, 1936.
3) J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschrift **38**, 360, 1937.

Die Werte für die Linie 3889 sind deswegen etwas zu groß erhalten worden, weil neben dem Dopplerstreifen der bewegten Intensitäten die ruhenden Intensitäten in fast gleicher Größe auftraten und zum Teil jene überlagerten, so daß eine Verringerung des Unterschiedes der bewegten Intensitäten die Folge war. Das gleiche war der Fall bei der Linie 5016, obwohl sie mit dem Dreiprismen-Spektrograph bei großer Dispersion erhalten wurde. Es sind also die angegebenen Werte des Intensitätsverhältnisses I_{45}/I_{135} bei dieser Linie etwas zu klein.

Bei der Linie 4922 waren die Höchstwerte der Dopplerstreifen so wenig verschieden, daß sich das Intensitätsverhältnis für sie zu 1 ergab. Indes waren die Schwärzungen des Dopplerstreifens von I_{45} für die größeren Geschwindigkeiten deutlich größer als diejenigen des Dopplerstreifens von I_{135}. Aus diesem Grunde haben wir in der Zahlentafel den Wert des Intensitätsverhältnisses $I_{45}/I_{135} > 1$ angegeben. Die gleichen Verhältnisse lagen bei der Linie 4388 vor. Von der Angabe eines Zahlenwertes haben wir bei ihr deswegen abgesehen, weil im Anfang des Dopplerstreifens von I_{45} eine schwache Wasserstoffbandenlinie lag. Indes haben wir an Hand der Photometerkurven mit Sicherheit feststellen können, daß für größere Geschwindigkeiten der Wert von I_{45} merklich größer ist als derjenige von I_{135}.

Gemäß der Zahlentafel II besteht hinsichtlich der Richtung der Intensitätsdissymmetrie ein Unterschied zwischen den untersuchten Ortholinien und den untersuchten Paralinien; während nämlich bei jenen die Rückwärtsstrahlung intensiver ist, hat bei diesen die Vorwärtsstrahlung eine größere Intensität.

Die in der vierten Spalte angegebenen Werte für die Polarisation sind die Höchstwerte aus einer Veröffentlichung von J. Stark und M. Schön[1]). Wie der Vergleich der Werte für die Polarisation mit den Werten für die Intensitätssymmetrie (I_{45}/I_{135}) ergibt, treten die beiden Erscheinungen, Polarisation und Intensitätsdissymmetrie, zwar gleichzeitig an den untersuchten Linien auf; indes besteht keine Proportionalität zwischen den zwei Wertereihen. So ist die Polarisation der Linie 5876 erheblich größer als diejenige der Linie 3889. Dagegen ist die Intensitätsdissymmetrie dieser Linie umgekehrt etwas größer als diejenige von 5876. Besonders groß ist dieses Auseinandergehen von Polarisation und Intensitätsdissymmetrie bei den Paralinien. Während nämlich die Intensitätsdissymmetrie der Hauptserienlinie 5016 viel größer ist als diejenige der zwei untersuchten diffusen Nebenserienlinien 4922 und 4388, ist umgekehrt die Polarisation dieser Linie erheblich größer als diejenige von 5016[1]).

Es sei noch bemerkt, daß zwischen unseren vorliegenden Messungen und den früheren Angaben des einen[2]) von uns über die Intensitätsdissymmetrie von Heliumlinien eine gute Übereinstimmung besteht, soweit dies bei der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen überhaupt zu erwarten ist.

5. Quecksilberlinien.

Das Quecksilber besitzt ähnlich wie das Helium ein System von Tripletserien und ein System von Einzellinien und außerdem Linien, welche als Kombinationen aus Termen beider Systeme bezeichnet werden. Die Verschiedenheit der Eigenart von Quecksilberlinien legte die Untersuchung des Dissymmetrieeffektes für Quecksilberlinien nahe. Leider war die Lichtstärke des von uns verwendeten Hilgerschen Quarzspektrographen so klein, daß er nur die intensivsten ultravioletten Quecksilberlinien in ausreichender Schwärzung lieferte. Immerhin konnte mit ihm vor allem die Linie 2536 untersucht werden, und zwar diente für sie als Vergleichslinie die Kohlenstofflinie 2478, die infolge der Anwesenheit von etwas Kohlenwasserstoffen im Leuchtraum zur Emission gebracht wurde. Die Linien 4359 und 4047 wurden sowohl mit dem Quarzspektrographen wie mit dem Steinheil-Spektrographen erhalten.

In Zahlentafel III sind die von uns erhaltenen Werte für das Intensitätsverhältnis I_{45}/I_{135} mehrerer Quecksilberlinien zusammengestellt; Polarisationswerte sind in sie deswegen nicht eingetragen, weil bis jetzt noch keine Untersuchung darüber vorliegt. Von den Werten der Zahlentafel fällt derjenige für die Linie 2536 auf. Es ist diese Linie wie die Heliumlinie 5016 eine Einzellinie; bei beiden Linien ist die Vorwärtsstrahlung erheblich intensiver als die Rückwärtsstrahlung. Die Linie 3650 gehört zur diffusen Tripletnebenserie. Bei ihr ist ähnlich wie bei der diffusen Orthonebenserie des Heliums umgekehrt die Rückwärtsstrahlung intensiver. Die Linien 4359 und 4047 werden in der Literatur zu einer Tripletserie gerechnet. Falls diese Einordnung zutrifft, ist auffallend, daß die Vorwärtsstrahlung intensiver ist. Dieses Ergebnis hat übrigens der eine[3]) von uns mit einer anderen Methode, als wir sie hier verwendeten, für die Richtungen 0° und 180° schon vor längerer Zeit erhalten.

1) J. Stark und M. Schön, Physik. Zeitschr. **37**, 431, 1936.

1) A. a. O.
2) J. Stark, Die Axialität usw., S. 95.
3) J. Stark, Physik. Zeitschr. **11**, 179, 1910.

Zahlentafel III.

Mittlere Geschwindigkeit $1{,}20 \cdot 10^7$ cm/sec.

Linie	Aufnahme Nr.	Durchlaufenes Gas	I_{45}/I_{135}
2537	74	H_2	1,39
	75	H_2	1,22
4359	75a	H_2	1,10
	75b	H_2	1,06
	81b	H_2	1,05
4047	81d	H_2	1,05
3650	77a	H_2	0,97
	77b	H_2	0,98
	78[1])	He	1,00

1) Geschwindigkeit $0{,}5 \cdot 10^7$ cm/sec.

6. Kohlenstoff- und Sauerstofflinien.

Bei einigen unserer Aufnahmen an Wasserstoffkanalstrahlen in Helium traten infolge einer geringen Verunreinigung des Wasserstoffgases durch Kohlenwasserstoffe aus Kittungen an der Kanalstrahlenröhre Funkenlinien des Sauerstoffs und die Funkenlinie 4267 des Kohlenstoffs ausschließlich in bewegter Intensität auf; es verliefen also positiv geladene Sauerstoff- und Kohlenstoffkanalstrahlen neben Wasserstoffkanalstrahlen in Helium. An den Dopplerstreifen der unter diesen Umständen auftretenden Sauerstoff- und Kohlenstofflinien haben wir die in der Zahlentafel IV mitgeteilten Messungen ausgeführt. Die in der Tafel angegebenen Polarisationswerte sind der schon genannten Mitteilung von Stark und Schön entnommen. Wie die Tafel ersehen läßt, ist auch bei den untersuchten Funkenlinien des Sauerstoffs und Kohlenstoffs die Erscheinung der Polarisation mit dem Effekt der Intensitätsdissymmetrie in der Lichtemission von Kanalstrahlen verknüpft. Bei allen untersuchten Funkenlinien ist die Rückwärtsstrahlung intensiver als die Vorwärtsstrahlung. Bei der Kohlenstofflinie 4267 fällt der große Wert der Intensitätsdissymmetrie ebenso auf wie derjenige der Polarisation.

Zahlentafel IV.

Linie	Aufnahme Nr.	Durchlaufenes Gas	Geschwindigkeit in 10 cm/sec	Polarisation I_p/I_s	I_{45}/I_{135}
C^+-Linie	21d	He	4,80	1,84	0,74
4267	44c	He			0,84
O^+-Linien					
4649	6c	He	2,81	1,34	0,87
4642	10c	He			0,91
4639					
4596	6c	He	2,81	1,14	0,87
	10c	He			0,91
4417	6c	He	2,81	1,14	0,88
4415	10c	He			0,89
4190	6c	He	2,81		0,94
4185	10c	He			0,88
4076	6c	He	2,81		0,92
4072	10c	He			0,91
4070					

7. Ergebnisse und Folgerungen.

Gemäß den vorstehenden Messungen tritt die Erscheinung der Intensitätsdissymmetrie in der Lichtemission von Kanalstrahlen auf bei Linien des Wasserstoffs, des Heliums, des Quecksilbers, des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs und zwar bei Linien der verschiedenen Serien der drei erstgenannten Elemente und sowohl bei Linien neutraler Atome (Bogenlinien) wie bei Linien positiver Atomionen (Funkenlinien). Es ist darum zu erwarten, daß die Erscheinung der Intensitätsdissymmetrie in der Lichtemission von Kanalstrahlen, die Verschiedenheit der Intensität der Vorwärtsstrahlung von der Intensität der Rückwärtsstrahlung, ebenso wie der Zeeman-Effekt und der Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien bei allen Linien aller Elemente auftreten kann, wenn auch mit wechselndem Vorzeichen und verschiedener Größe.

Die Erscheinung der Polarisation der Lichtemission von Kanalstrahlen tritt in den bisher untersuchten Fällen gleichzeitig mit der Intensitätsdissymmetrie auf; die beiden Erscheinungen sind darum sehr wahrscheinlich zwei Seiten eines und desselben Vorganges und haben

ihren Grund in derselben Eigenart der Atomstruktur.

Die Polarisation und die Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission von Kanalstrahlen haben eine gemeinsame Achse, die Achse der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen; indes wird die Richtung und Größe der Intensitätsdissymmetrie sowie die Größe der Polarisation nicht wie der Dopplereffekt der Kanalstrahlen durch die Größe von deren Geschwindigkeit bestimmt, sondern durch die Eigenart der einzelnen Spektrallinien, also durch die Eigenart der diese bedingenden Atomzustände. Aus der Axialität (Polarisation und Intensitätsdissymmetrie) der Lichtemission von Kanalstrahlen ergibt sich darum als Folgerung die Axialität der Atomstruktur.

Der Axialitätseffekt der Lichtemission von Kanalstrahlen ist eine Tatsache, welche nunmehr für eine Reihe von Elementen und eine große Zahl ihrer Linien festgestellt ist. Er ist unvereinbar mit der Vorstellung des Bohrschen Atommodells, nach welcher die Oberflächenelektronen eines Atoms als Punkte auf ausgezeichneten Bahnen um den positiven Kern umlaufen. Die Wirklichkeit des Axialitätseffektes ist ebenso unvereinbar mit dem Born-Jordan-Heisenberg-Sommerfeldschen Dogma, nach welchem die Oberflächenelektronen eines chemischen Atoms in dem Raum um dessen positiven Kern eine Wimmelbewegung nach dem Wahrscheinlichkeitsspiele ausführen sollen, das beschrieben wird durch die sog. Wellengleichung Schrödingers. Wohl aber lassen sich die Erscheinungen der Polarisation und Intensitätsdissymmetrie der Lichtemission von Kanalstrahlen begreiflich finden und weiter experimentell erforschen auf Grund einer Vorstellung des einen[1]) von uns über die Struktur der Oberfläche chemischer Atome. Nach dieser sind die kreiselnden ringartigen Oberflächenelektronen mit ihren Achsen in bezug auf Achsen des Atomkerns angeordnet, liegen im energetisch tiefsten Zustand mit ihren Achsen still oder führen in energetisch höheren Zuständen Präzessionsbewegungen um die ihnen zugeordneten Atomachsen aus. Bei der Bewegung von Kanalstrahlatomen durch ein Gas tritt infolge ihrer Begegnungen mit Gasmolekülen, insonderheit mit freien Elektronen, eine mehr oder minder weit fortschreitende axiale Ordnung der angeregten Kanalstrahlenatome in bezug auf die Achse ihrer Geschwindigkeit ein, indem sich die angeregten Atome axial so einstellen, daß ihre gehobenen Elektronen auf der Rückseite, ihre positiven Kerne (positiven Atomreste) auf der Vorderseite der Geschwindigkeit erscheinen; bei dieser axialen Einstellung ist dasjenige elektromagnetische Feld zwischen dem gehobenen Elektron und dem zugeordneten positiven Atomrest, aus dem die Lichtemission kommt, dissymmetrisch in bezug auf die Ebene senkrecht zur Achse der Kanalstrahlen. Je nach der Eigenart dieses dissymmetrischen elektromagnetischen Feldes mag dann die beobachtbare Intensität der Lichtemission infolge des Fallens der gehobenen Oberflächenelektronen aus höheren Zuständen in tiefere für die Vorwärts- oder für die Rückwärtsstrahlung größer sein.

Bei der Durchführung der vorstehenden Untersuchung wurden wir von zwei Mitarbeitern wirksam unterstützt, von dem technischen Sekretär Lesche durch Laboratoriumshilfe, von dem technischen Sekretär Stenzel durch registrierende Photometrierung unserer Spektrogramme. Beiden Herren sagen wir auch an dieser Stelle Dank für ihre Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung des von uns verwendeten Heliums.

Berlin-Charlottenburg, September 1937.

(Eingegangen 12. Oktober 1937.)

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 349, 1937.

Das magnetische Verhalten von stromdurchflossenen Supraleitern beim Übergang zum supraleitenden Zustand.

Von K. Steiner.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die nachstehende Untersuchung diente zur Prüfung der Frage, ob ein elektrischer Strom in einem Supraleiter auf das Verhalten seiner magnetischen Induktion beim Eintritt und Aufhören des supraleitenden Zustands von Einfluß ist. Sie ist eine Fortsetzung der Messungen, die von J. Stark und dem Verfasser[1]) veröffentlicht worden sind.

Versuchsanordnung.

Die Untersuchungen wurden an Hohlzylindern und zwar an einem von W. Meißner hergestellten Zinneinkristall, an polykristallinem Zinn, an einer Zinn-Kadmium-Legierung

1) J. Stark und K. Steiner, Physik. Zeitschr. **38**, 277, 1937; Nachtrag: Physik. Zeitschr. **38**, 597, 1937. Vgl. auch K. Steiner und P. Graßmann, Supraleitung, S. 120. Verlag Vieweg. Braunschweig 1937.

mit ungefähr 1 v. H. Kadmium und an Indium durchgeführt. Das Zinneinkristallrohr war 120 mm lang, hatte einen Außendurchmesser von 10 mm und eine Bohrung von 6 mm Durchmesser. Die polykristalline Zinnprobe, die Zinn-Kadmium-Legierung und das Indium waren parallel der Zylinderachse in zwei Hälften zerschnitten. Die polykristalline Zinn- und die Zinn-Kadmium-Probe hatten eine Länge von 55,6 mm, einen Außendurchmesser von 21,6 mm und eine Bohrung von 8,2 mm

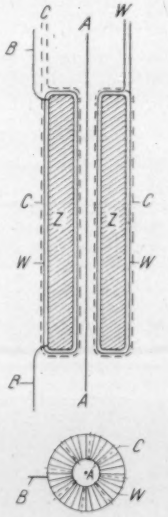

Abb. 1. Versuchsanordnung.

Durchmesser. Die Indiumprobe hatte eine Länge von 55,6 mm, einen Außendurchmesser von 12,3 mm und eine Bohrung von 8 mm. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen dieselbe wie bei den früheren Messungen und in Abb. 1 nochmals schematisch wiedergegeben. Sie besteht aus dem zu untersuchenden Supraleiter in Hohlzylinderform Z, an dessen Enden je ein Stromzuführungsdraht B angeschweißt ist. Dieser konnte bis zu 4 Amp belastet werden. In der Achse des Hohlzylinders ist ein Kupferdraht A isoliert von dem Supraleiter ausgespannt, durch den zur Erzeugung eines zirkularen inhomogenen Magnetfeldes H_A ein Strom bis zu 2 Amp geschickt werden konnte. Außerdem sind auf den Zylinder nach Art eines ringförmig gebogenen Solenoids 100 Windungen seidenumsponnener, 0,1 mm dicker Kupferdraht (C) aufgewickelt, mit denen ein nahezu homogenes zirkulares Magnetfeld H_C im Hohlzylinder erzeugt werden konnte. Zur Messung der Induktionsänderung im Hohlzylinder war eine Induktionsspule W auf den Hohlzylinder Z gewickelt. Diese Induktionsspule W bestand beim Zinneinkristall aus 700 Windungen. Für die übrigen Proben war die Spule W in zwei Hälften geteilt und je auf einen Rahmen aus Pertinax aufgewickelt, in den die Proben eingeschoben werden konnten. Die Halbspulen bestanden aus je 500 Windungen, die hintereinandergeschaltet wurden und so eine Spule von 1000 Windungen bildeten. Eine besondere Wicklung zur Erzeugung eines homogenen zirkularen Feldes war bei diesen Halbspulen noch nicht vorhanden. Die Zerlegung der Hohlzylinder und Induktionsspule in zwei Hälften wurde vorgenommen, um das sehr zeitraubende und mühsame Wickeln der Spulen nicht für jede Probe vornehmen zu müssen. Die Enden der Induktionsspule W waren mit einem hochempfindlichen ballistischen Galvanometer von 5,5 sec. voller Schwingungsdauer verbunden (Supergalvanometer der Firma Siemens und Halske). Infolge der Anordnung der Induktionsspule W wird nur die zirkulare Komponente der Induktionsänderung gemessen, die koaxial zur Magnetfeldrichtung ist.

Die vom Supraleiter ausgefüllte Windungsfläche F der Induktionsspule W beträgt beim Zinneinkristall 1680 cm², beim polykristallinen Zinn und der Zinn-Kadmium-Legierung 3720 cm² und beim Indium etwa 1180 cm².

Durch einen Schraubenrührer wurde für eine gute Durchmischung des Heliums und damit für eine gleichmäßige Temperatur des Heliumbades gesorgt. Die Temperatur wurde an einem Dampfdruckthermometer roh abgelesen.

Durchführung der Messungen.

Bei den Versuchen wurde im normalleitenden Zustand ein die Proben durchfließender elektrischer Strom I_Z bei B eingeschaltet. Dabei wurde ein ballistischer Ausschlag $+\alpha_1$ im Galvanometer gemessen, der ein Maß für die Empfindlichkeit der Anordnung ist. Das Vorzeichen wurde bei allen Messungen in der Weise festgelegt, daß der beim Einschalten des Stromes im normalleitenden Zustand beobachtete ballistische Ausschlag α_1 ein positives Vorzeichen erhält.

Durch Abpumpen des Heliumdampfes wurde dann bei eingeschaltetem Strom I_Z die Temperatur so weit gesenkt, bis sicher der supraleitende Zustand hergestellt war. Dabei wurde zuerst ein kleiner positiver Ausschlag $+\alpha_2$ [im Sinne einer — auf das Magnetfeld H_Z des Stromes

I_Z bezogen — im ganzen paramagnetischen[1]) Induktionsänderung] und dann ein negativer Ausschlag α_3 [im Sinne einer im ganzen diamagnetischen[1]) Induktionsänderung] beobachtet, die sich unmittelbar folgten und bei schnellem Abpumpen offenbar zum Teil überlagerten. Um diese beiden Ausschläge α_2 und α_3 besser voneinander zu trennen, wurde die Abpumpgeschwindigkeit und damit die zeitliche Temperaturänderung dT/dt möglichst so weit verringert, daß der zuerst auftretende positive Ausschlag α_2 einen größten Wert annahm und der zweite negative Ausschlag α_3 erst einsetzte, wenn der Umkehrpunkt von α_2 schon erreicht war, wie Abb. 2 schematisch zeigen möge. Nach Erreichen des supraleitenden Zustands wurde der Heliumdampfdruck erhöht und dadurch der normalleitende Zustand (bei eingeschaltetem Strom) wiederhergestellt. Dabei wurden meist ebenfalls zwei Ausschläge (α_4 und α_5) verschiedenen Vorzeichens beobachtet.

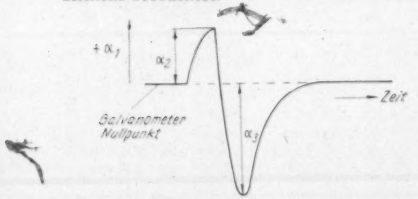

Abb. 2. Zeitliche Folge der ballistischen Ausschläge α_2 und α_3 beim Übergang normalleitend nach supraleitend durch Temperaturerniedrigung (schematisch).

Durch die Notwendigkeit der langsamen Temperaturänderung und damit des verhältnismäßig langsamen Übergangs vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand werden die Meßwerte bei der kurzen Schwingungsdauer des verwendeten Galvanometers möglicherweise zu klein, weil die Zeit des Induktionsstoßes vergleichbar mit der Schwingungsdauer des Galvanometers wird. Sie zeigen deshalb in quantitativer Hinsicht, je nach der Abpumpgeschwindigkeit, große Abweichungen. Das Vorzeichen der Ausschläge ist aber in allen Fällen sicher. Wenn die positive und die negative Induktionsänderung beim Eintritt der Supraleitung ungestört voneinander beobachtet würden, so könnten die entsprechenden ballistischen Ausschläge sicher nicht kleiner sein als die hier beobachteten Werte α_2 und α_3. Von den bei verschieden schneller Temperaturänderung gefundenen Ausschlägen kommen daher die größten den ungestörten Werten am nächsten. Für die Verhältnisse beim Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand und für die übrigen Versuche gelten dieselben Überlegungen bezüglich der Größe der beobachteten Ausschläge.

Zur Berechnung der Magnetfeldverteilung von H_Z und H_A im Hohlzylinder dienen die Gleichungen (1) und (2). Das zirkulare Magnetfeld H_A außerhalb eines stromdurchflossenen geraden zylindrischen Drahtes ist

$$H_A = 0{,}2\,\frac{I}{r} \qquad (1)$$

unabhängig davon, ob der Draht massiv oder axial durchbohrt ist. Im Inneren eines vom Strom I_Z durchflossenen Hohlzylinders ist das Feld H_Z

$$H_Z = \frac{0{,}2\,I_Z}{\varrho_2^2 - \varrho_1^2}\left(r - \frac{\varrho_1^2}{r}\right). \qquad (2)$$

In diesen Formeln bedeutet I die Stromstärke in Ampere, r den Abstand von der Zylinderachse in cm, $2\,\varrho_2$ den Außendurchmesser des Zylinders und $2\,\varrho_1$ den Durchmesser einer axialen Bohrung in cm. Für massive Drähte wird $\varrho_1 = 0$. Gleichung (2) gilt für $\varrho_1 \leq r \leq \varrho_2$. In der axialen Bohrung eines Hohlzylinders ist $H_Z = 0$. Die endliche Länge der Drähte ist in diesen Gleichungen nicht berücksichtigt, auch ist eine homogene Stromverteilung über den Querschnitt des Zylinders im normalleitenden Zustand Voraussetzung. In Abb. 3 ist die Magnetfeldverteilung im Zinneinkristall Z für den Fall aufgetragen, daß ein Strom von 1 Amp im Zinnzylinder (Kurve H_Z) bzw. im zentralen Kupferdraht A (Kurve H_A) fließt.

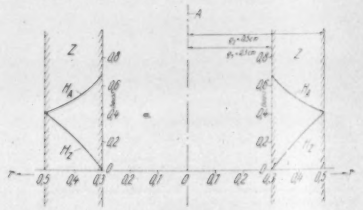

Abb. 3. Radiale Feldverteilung im Hohlzylinder für $I_A = I_Z = 1$ Amp.

Versuche und Ergebnisse.

1. Der Einfluß eines elektrischen Stromes.

Fließt durch einen Supraleiter in Hohlzylinderform parallel zu seiner Achse ein elektrischer Strom I_Z, der während der ganzen Versuchsdauer

[1]) Durch den Ausdruck paramagnetisch bzw. diamagnetisch soll nur das Vorzeichen von α_2 bzw. α_3 bezeichnet und noch keine Erklärung der Beobachtungen gegeben werden.

Zahlentafel I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			Ballistischer Ausschlag beim Übergang				Ballistischer Ausschlag bei	
Versuchs-Nr.	I_Z Strom durch Hohlzylinder	Ballistischer Ausschlag beim Einschalten von I_Z	normalleitend → supraleitend mit Strom I_Z		supraleitend → normalleitend mit Strom I_Z		Ausschalten von I_Z im supraleitenden Zustand	Übergang supraleitend → normalleit. ohne I_Z
			1. Ausschlag	2. Ausschlag	1. Ausschlag	2. Ausschlag		
	Amp	$+\alpha_1$ Sktl.	α_2 Sktl.	α_3 Sktl.	α_4 Sktl.	α_5 Sktl.	α_6 Sktl.	α_7 Sktl.
				Zinn-Einkristall ($F = 1680$ cm²)				
1	0,05	1,2	+ 1,1	− 0,7	+ 0,8	0	—	—
2	0,05	1,2	+ 0,8	—	—	—	− 0,1	− 0,6
3	0,07	1,3	+ 1,5	− 1,5	—	—	− 0,2	< 0,4
4	0,15	4,1	+ 2,2	− 2,1	+ 2,3	0	—	—
5	0,15	—	+ 2,2	− 2,0	—	—	− 0,25	− 1,1
6	0,20	5,0	+ 2,1	− 3,3	—	—	− 0,6	− 1,5
7	0,50	13,0	+ 4,2	− 6,3	+ 11,4	− 2,7	—	—
8	0,50	—	+ 3,0	− 7,6	—	—	− 1,3	− 2,0
9	0,50	13,0	+ 3,7	− 7,3	—	—	− 1,3	− 1,9
10	0,66	15,5	+ 5,7	− 11,8	+ 15	− 2,3	—	—
11	1,00	26,2	+ 6,7	—	—	—	− 2,5	− 1,9
12	1,00	26,2	+ 6,8	− 17,6	+ 25,1	0	—	—
13	1,25	32,3	+ 7,1	− 22,1	+ 30,8	0	—	—
14	2,00	56	+ 12	− 46	—	—	− 5,2	− 1,5
15	2,00	52	+ 11	− 29,2	—	—	− 5	− 2,5
16	2,00	52,8	+ 10,3	− 36,6	—	—	− 4,7	− 2,2
17	4,00	132	+ 15	− 62	—	—	—	—
18	4,00	132	+ 10,5	− 78	—	—	− 9	− 2,2
				Polykristallines Zinn ($F = 3720$ cm²)				
19	0,15	3,9	+ 1	—	0 ± 1	0 ± 1	—	—
20	0,15	—	+ 0,9	—	—	—	− 0,3	− 2,7
21	0,50	—	+ 3,3	—	+ 1,7	− 2,7	—	—
22	0,50	—	+ 4,2	—	—	—	− 2,9	− 9,1
23	1,00	21,8	+ 7,6	—	+ 3,2	− 9,2	—	—
24	2,00	45	+ 14	− 5	+ 9	− 12	—	—
25	2,00	44,5	+ 18	− 5	+ 11	− 13,5	—	—
26	2,00	45,7	+ 15	− 4,2	—	—	− 7,7	− 27,8
27	2,00	45,7	+ 8,3	− 1,7	+ 12	− 8,5	—	—
				Polykristallines Zinn-Kadmium ($F = 3720$ cm²)				
28	1,00	22	+	− 4,3	0	− 1,4	—	—
29	1,00	—	+ 0,4	− 3,2	—	—	− 3,6	− 15,4
30	2,00	44	+ 3,4	− 0,4	+ 0,5 ?	− 1,2	—	—
31	2,00	42	+ 4	− 3,6	0	− 1,6	—	—
32	2,00	43,4	+ 3	—	0	− 2,7	—	—
33	2,00	—	+ 2	− 1,5	0	− 2,3	—	—
34	2,00	42,8	+ 4	—	0	− 2,0	—	—
35	2,00	42	+ 2,5	—	0	− 3,0	—	—
36	2,00	41,3	+ 2	− 4,2	0	− 2,8	—	—
				Polykristallines Indium ($F = 1180$ cm²)				
37	2,00	123	0	− 25	+ 25,2	0	—	—
38	2,00	124	+ 0,6	− 21,0[1])	—	—	− 94,5	0
39	2,00	—	+ 1	− 14[1])	—	—	—	—
40	3,80	265,5	+ 1,2	− 32	—	—	− 177,3	—

1) Sehr langsam abgepumpt.

Zahlentafel II.

Versuchs-Nr.	I_Z Strom durch Hohlzylinder	Ballistischer Ausschlag beim Einschalten von I_Z	I_A Strom durch zentralen Draht A	Ballistischer Ausschlag beim Einschalten von I_A	I_C Strom durch Spule C (0,001 Amp = 0,048 Gauß)	Ballistischer Ausschlag beim Einschalten von I_C	Ballistischer Ausschlag beim Übergang			
							normalleitend → supraleitend		supraleitend → normalleitend	
							1. Ausschlag	2. Ausschlag	1. Ausschlag	2. Ausschlag
	Amp	α_1 Sktl.	Amp	Sktl.	Amp	Sktl.	α_2 Sktl.	α_3 Sktl.	α_4 Sktl.	α_5 Sktl.
1	+ 1,333	+ 30,5	+ 2,0	+ 127	— 0,027	— 170,4	+ 13,5	— 3,2	+ 2	— 9,0
2	+ 1,333	—	+ 2,0	—	— 0,0275	— 166,8	+ 13,5	—	+ 2	— 9,3
3	+ 1,333	—	+ 2,0	—	— 0,0275	—	+ 13,5	— 1,9	+ 1,5	— 8,8
4	+ 1,333	+ 33,4	+ 2,0	+ 128	— 0,027	— 177	+ 13,3	— 5,7	+ 2,8	— 7,5
5	+ 0,666	—	+ 1,0	—	— 0,0135	—	+ 6,7	— 2,6	+ 2	— 4,2
6	+ 0,666	+ 15,5	+ 1,0	+ 62,1	— 0,01255	— 77,8	+ 6,1	—	+ 5,8	— 3,0
7	+ 0,666	—	+ 1,0	—	— 0,01255	—	+ 6,3	— 5,3	+ 4,8	—
8	+ 0,666	—	+ 1,0	—	— 0,01255	—	+ 6,1	— 4,9	+ 4,2	— 3,1
9	+ 0,335	—	+ 0,5	—	— 0,007	—	+ 3,6	— 1,5 ?	+ 1,5	— 2,6
10	+ 0,166	—	+ 0,25	—	— 0,0035	—	+ 2,1	— 1,0	+ 1,5	— 1,1
11	+ 0,026	—	+ 0,04	—	— 0,00055	—	+ 0,4	— 0,4	+ 0,8	— 0,1 ?
12	+ 0,014	—	+ 0,021	—	— 0,000285	—	+ 0,2	— 0,3	+ 0,7	—

nicht ausgeschaltet wird, so beobachtet man beim Übergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand, wie schon erwähnt, zuerst einen positiven Ausschlag α_2, der also gleichgerichtet ist wie der beim Einschalten des Stromes im normalleitenden Zustand beobachtete Ausschlag α_1. Unmittelbar daran anschließend wird ein zweiter negativer Ausschlag α_3 im Sinn einer diamagnetischen Induktionsänderung (der Meißner-Ochsenfeld-Effekt) beobachtet, der also entgegengesetztes Vorzeichen wie der Ausschlag α_1 hat. Beim Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand werden ebenfalls zwei ballistische Ausschläge verschiedenen Vorzeichens α_4 und α_5 beobachtet, sofern sie mit der verwendeten Anordnung noch voneinander getrennt werden konnten. Die bei den verschiedenen Proben gemessenen ballistischen Ausschläge sind in Zahlentafel I, Spalte 4–7 zusammengestellt. Die Größe der Ausschläge ist von dem jeweiligen Galvanometernullpunkt aus gemessen, der auf etwa $\pm$ 0,5 Skalenteile konstant war. Die Zeit zwischen dem ersten und zweiten Ausschlag wird größenordnungsmäßig auf etwa $1^1/_2$ sec gleich $^1/_4$ Schwingungsdauer des Galvanometers geschätzt. In Spalte 2 ist die jeweilige Stromstärke im Hohlzylinder angegeben.

Wie Zahlentafel I zeigt, wird beim Übergang zum supraleitenden Zustand durch Abpumpen des Heliumdampfes ausnahmslos zuerst ein positiver Ausschlag α_2 beobachtet, der mit wachsender Stromstärke I_Z zunimmt. Dieser Ausschlag α_2 kehrt seine Richtung mit der Richtung des Stromes im Zinnzylinder um. Der daran anschließende negative Ausschlag α_3 nimmt ebenfalls mit wachsender Stromstärke zu und ist beim Zinneinkristall für stärkere Ströme größer als der erste positive Ausschlag α_2. Bei Indium[1]) ist der erste positive Ausschlag α_2 zwar noch sicher nachweisbar, aber wesentlich kleiner als der negative Ausschlag α_3. Für polykristallines Zinn[2]) und besonders für die *Sn-Cd*-Legierung[2]) wird α_2 von derselben Größenordnung wie α_3 und ist nicht immer sicher zu beobachten.

Beim Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand durch Erhöhen der Temperatur wird bei eingeschaltetem Strom am Zinneinkristall im allgemeinen nur eine positive Induktionsänderung (α_4) beobachtet, die im wesentlichen dem Verschwinden der in Spalte 5 angegebenen diamagnetischen Induktionsänderung (α_3) entspricht. Das Verschwinden der bei Eintritt der Supraleitung beobachteten positiven Induktionsänderung (α_2), die sich durch einen negativen ballistischen Ausschlag α_5 beim Erhöhen der Temperatur geltend machen müßte, wurde nur in zwei Fällen direkt beobachtet. Sie dürfte im übrigen durch die in Spalte 6 angegebenen Werte α_4 verdeckt sein, wie spätere Versuche (s. Tafel II) zeigen werden. Bei Indium

1) Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die zur Verfügung stehende Indiumprobe in einem unabhängig vom Indium erzeugten Magnetfeld den Meißner-Ochsenfeld-Effekt zu 99 Proz. zeigt.

2) Diese zeigen den Meißner-Ochsenfeld-Effekt nur noch zu einem kleinen Bruchteil.

wurde ebenfalls nur das Verschwinden der negativen Induktionsänderung (α_4) mit dem Aufhören der Supraleitung beobachtet. Bei polykristallinem Zinn dagegen wird auch der zweite negative Ausschlag α_5, der dem Verschwinden der ersten positiven Induktionsänderung (α_2) entspricht, beim Erhöhen der Temperatur ausnahmslos in unmittelbarem Anschluß an den Ausschlag α_4 beobachtet. Die *Sn-Cd*-Legierung zeigt nur noch einen negativen Ausschlag α_5 beim Übergang zum normalleitenden Zustand, der ebenfalls dem Verschwinden der positiven Induktionsänderung (α_2) entspricht.

Um die Abhängigkeit der Ausschläge von der Stromstärke bei den verschiedenen Proben besser vergleichen zu können, sind die beim Übergang normalleitend nach supraleitend gemessenen Werte α_2 für eine Windungsfläche von 1000 cm² umgerechnet worden und in Abb. 4 aufgetragen.

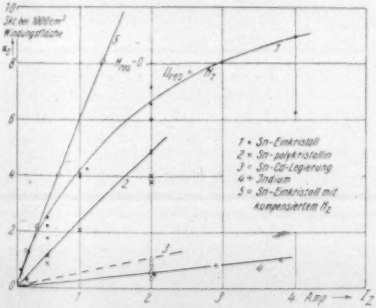

Abb. 4. Abhängigkeit des Ausschlags α_2 von der Stromstärke I_Z.

Die Kurve für den Zinneinkristall (1) ist eine gekrümmte Linie ähnlich einer Sättigungskurve. Ob dieser Kurvenverlauf beim Zinneinkristall physikalische Bedeutung hat oder nur durch die Überlagerung des unmittelbar folgenden (diamagnetischen) Ausschlags α_3 bedingt ist, läßt sich vorläufig nicht sicher entscheiden. Bei polykristallinem Zinn (2) scheint diese Kurve in dem untersuchten Bereich von 0–2 Amp geradlinig zu verlaufen. Auch die α_2-Werte von Indium (4) sind mit der Stromstärke proportional.

2. Das Verhalten beim Fehlen eines elektrischen Stromes.

Es sei hier gleich auf die in Spalte 8 und 9 der Zahlentafel I angegebenen Versuche eingegangen. Wird der den Supraleiter durchfließende Strom I_Z nach Eintritt des supraleitenden Zustandes ausgeschaltet, so beobachtet man beim Ausschalten den in Spalte 8 angegebenen Ausschlag α_6, der mindestens zum Teil durch das Verschwinden des Magnetfeldes in dem unvermeidlichen Zwischenraum zwischen dem Supraleiter und der Induktionsspule W hervorgerufen wird. Geht man dann ohne Strom vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand durch Erhöhen der Temperatur über, so wird beim Zinneinkristall nur ein sehr kleiner Ausschlag α_7 beobachtet, der sicher kleiner als α_2 ist. Die Unterschiede können nicht allein durch eine verschieden schnelle Temperaturänderung erklärt werden. Die Werte α_7 scheinen demselben Sättigungswert zuzustreben, der bei den Messungen von Stark und Steiner in einem unabhängig vom Einkristall erzeugten Magnetfeld H_A gefunden wurde[1]).

Da die radiale Magnetfeldverteilung H_A im Hohlzylinder wesentlich anders ist als H_Z, wie Abb. 3 zeigt, wurde im normalleitenden Zustand durch Überlagerung eines homogenen Feldes H_C über H_A eine Feldverteilung im Hohlzylinder hergestellt, die der Feldverteilung H_Z sehr nahe kommt, ohne daß dabei ein Strom I_Z durch den Supraleiter fließt. Die bei dieser Feldverteilung ohne einen Strom I_Z durchgeführten Messungen zeigen nicht den ersten positiven Ausschlag α_2, sondern nur eine im ganzen diamagnetische Induktionsänderung (α_3). Ein positiver Ausschlag α_2 tritt also nur auf, wenn ein äußerer elektrischer Strom den Supraleiter durchfließt, und wird nicht beobachtet, wenn kein Strom im Supraleiter fließt.

3. Versuche mit kompensiertem Stromfeld H_Z.

Bei den in Ziffer 1 besprochenen Versuchen ist außer der unmittelbaren Wirkung des elektrischen Stromes I_Z immer noch das vom Strom herrührende Magnetfeld H_Z vorhanden, das zu einer diamagnetischen Induktionsänderung infolge des Meißner-Ochsenfeld-Effekts führt. Es wurde deshalb versucht, durch Überlagerung der äußeren Magnetfelder H_A und H_C von geeigneter Größe und Richtung das Stromfeld H_Z so zu kompensieren, daß im normalleitenden Zustand die resultierende Feldstärke H_{res} nahezu gleich Null ist. Eine vollständige Kompensation ist zwar nicht möglich, doch ist H_{res} nur noch ein kleiner Bruchteil vom Feld H_Z. Die unter diesen Bedingungen für verschiedene Ströme I_Z gefundenen Ausschläge α_2 und α_3 beim Übergang normalleitend nach supraleitend, und α_4 und α_5 beim Übergang supraleitend nach normalleitend

[1]) Vgl. J. Stark und K. Steiner, Physik. Zeitschr. **38**, 280, 1937, Zahlentafel I, Spalte 5.

Zahlentafel III.

Versuchs-Nr.	I_Z Strom durch Hohlzylinder	Ballistischer Ausschlag beim Einschalten von I_Z	I_A Strom durch zentralen Draht A	Ballistischer Ausschlag beim Einschalten von I_A	I_C Strom durch Spule C (0,001 Amp = 0,048 Gauß)	Ballistischer Ausschlag beim Einschalten von I_C	Ballistischer Ausschlag beim Übergang			
							normalleitend → supraleitend		supraleitend → normalleitend	
							1. Ausschlag	2. Ausschlag	1. Ausschlag	2. Ausschlag
	Amp	α_1 Sktl.	Amp	Sktl.	Amp	Sktl.	α_2 Sktl.	α_3 Sktl.	α_4 Sktl.	α_5 Sktl.
1	+ 2,0	+ 51,5	0	—	− 0,017	—	+ 6,5	+ 18[1])	—	—
2	+ 1,9	—	− 2,0	− 133	0	—	+ 5[2])	+ 35	− 45	—
3	+ 2,0	—	− 2,0	—	0	—	+ 3,5[2])	+ 23,5	− 46,2	—
4	+ 0,9	+ 23,8	+ 2,0	+ 132,2	− 0,0238	− 153,5	+ 9,7	− 5,3	+ 10	− 4,3
5	+ 0,9	—	+ 2,0	—	− 0,0238	—	+ 8,4	− 5,1	+ 9,4	− 4,8
6	+ 0,9	—	+ 2,0	—	− 0,0165	− 108,8	+ 3,8	− 31,5	+ 37,5	− 2,0
7	+ 0,9	—	+ 2,0	—	− 0,0072	—	+ 1,5	− 69,7	—	—
8	+ 0,9	+ 24,8	+ 2,0	+ 131,2	0	—	+ 0,3	− 101,5	—	—

1) Doppelausschlag, eben noch getrennt. Resultierendes Feld negativ.
2) 1. Ausschlag und 2. Ausschlag sicher getrennt. Resultierendes Feld negativ.

sind für den Zinneinkristall in Zahlentafel II zusammengestellt. Der mit dem Eintritt der Supraleitung bei Stromdurchgang beobachtete positive Ausschlag α_2 tritt nach diesen Versuchen auch auf, wenn das vom Strom I_Z herrührende Feld H_Z weitgehend kompensiert ist. Die Werte α_2 sind nach Umrechnung auf 1000 cm² Windungsfläche in Abb. 4 als Kurve 5 miteingetragen. Sie liegen innerhalb der Beobachtungsfehler auf einer Geraden. Die kleinen Ausschläge α_3 und α_4 sind zwanglos durch das etwas von Null verschiedene resultierende Magnetfeld zu erklären. Die Größe der resultierenden magnetischen Feldstärke im Supraleiter ist demnach ohne wesentlichen Einfluß für das Auftreten des positiven Ausschlags α_2.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß unter diesen Bedingungen beim Übergang supraleitend nach normalleitend auch beim Zinneinkristall ausnahmslos der negative Ausschlag α_3 beobachtet wird, der dem Verschwinden von α_2 entspricht. Daraus folgt, daß die bei Stromdurchgang mit dem Eintritt der Supraleitung auftretende Magnetisierung im supraleitenden Zustand bestehen bleibt und erst mit dem Aufhören des supraleitenden Zustandes verschwindet.

4. Überlagerung eines äußeren zirkularen Magnetfeldes.

In Zahlentafel III sind noch weitere Versuche zusammengestellt, bei denen über das Feld H_Z noch H_A oder H_C oder auch H_A und H_C überlagert sind. Dabei sollte einmal festgestellt werden, ob das Vorzeichen des Ausschlags α_2 von der Richtung des resultierenden Magnetfeldes abhängt, oder ob nur die Stromrichtung für das Vorzeichen des Ausschlags α_2 maßgebend ist. Zweitens sollte die Frage nach einer mit dem Eintritt der Supraleitung verbundenen Stromverschiebung in Richtung zur Zylinderachse hin wenigstens teilweise beantwortet werden.

Zunächst zeigen diese Versuche, daß der Ausschlag α_2 auch in Gegenwart eines unabhängig vom Supraleiter erzeugten Magnetfeldes bei Stromdurchgang beobachtet wird. (Dies gilt für den Zinneinkristall, polykristallines Zinn und die Zinn-Kadmium-Legierung in gleicher Weise.)

Bei den Versuchen Nr. 1 sowie 2 und 3, wo H_A bzw. H_C in entgegengesetzter Richtung wie H_Z ein negatives resultierendes Feld hergestellt worden. Diese drei Versuche zeigen zwei einander unmittelbar folgende Ausschläge α_2 und α_3 desselben Vorzeichens. Der erste Ausschlag α_2 hat (wie auch bei den früheren Versuchen) immer dasselbe Vorzeichen wie α_1 beim Einschalten von I_Z im normalleitenden Zustand. Der zweite Ausschlag α_3 hat in diesen drei Versuchen ebenfalls positives Vorzeichen; bezieht man ihn auf das resultierende (negative) Magnetfeld, so hat α_3 auch hier (ebenso wie bei den früheren Versuchen) das einer diamagnetischen Induktionsänderung entsprechende Vorzeichen, wie es für den Meißner-Ochsenfeld-Effekt zu erwarten ist. Das Vorzeichen des mit dem Eintritt der Supraleitung bei Stromdurchgang beobachteten ersten Ausschlags α_2 ist also nur durch die Richtung des den Supraleiter durchfließenden Stromes bedingt und ist unabhängig von der Richtung des vor Eintritt der Supraleitung im Hohlzylinder

vorhandenen resultierenden Magnetfeldes. Das Vorzeichen des Ausschlags α_3 dagegen hängt nur von der Richtung des resultierenden Magnetfeldes ab.

Die Untersuchung der Frage einer Stromverschiebung in Richtung zur Zylinderachse hin, durch welche der positive Ausschlag α_2 erklärt werden könnte, wurde durch die Überlegung veranlaßt, daß der Übergang zum supraleitenden Zustand an der Stelle des Magnetfeldminimums zuerst stattfindet. Bei den bisherigen Versuchen hatte das resultierende Magnetfeld seinen kleinsten Wert nicht in der äußeren Mantelfläche, sondern im Innern oder an der innern Oberfläche (der Bohrung) des Hohlzylinders. Da der Übergang zur Supraleitung mit wachsendem Magnetfeld zu immer tieferen Temperaturen verschoben wird, könnte es möglich sein, daß im Innern des Hohlzylinders der Widerstandsabfall wegen der kleineren Feldstärke schon bei etwas höheren Temperaturen erfolgt als an seiner äußeren Oberfläche. Der Strom würde sich dann infolge der früher erfolgenden Widerstandsabnahme im Innern des Hohlzylinders in Richtung zur Zylinderachse hin verschieben und dabei den beobachteten ersten Ausschlag α_2 hervorrufen.

Diese Erklärungsmöglichkeit ist durch die Versuche Nr. 4–8 der Zahlentafel III ausgeschlossen. Durch Überlagerung von H_A und H_C über H_Z wurde erreicht, daß das Minimum des Absolutwertes der Feldstärke in die äußere Mantelfläche ($r = \varrho_2$, Abb. 3) des Supraleiters fällt. Wie bei allen früheren Versuchen wurde auch jetzt wieder zuerst ein positiver Ausschlag α_2 beim Eintritt der Supraleitung beobachtet. Auch bei den Versuchen 2 und 3 liegt das Feldminimum in der äußeren Zylinderoberfläche. Obwohl die beiden Ausschläge α_2 und α_3, wie schon oben erwähnt, infolge des negativ resultierenden Magnetfeldes beide dasselbe Vorzeichen haben, war bei diesen beiden Versuchen eine sichere Trennung von α_2 und α_3 durch sehr langsame Temperaturänderung gelungen.

Eine raschere Abkühlung der inneren Teile des Hohlzylinders als der äußeren Mantelfläche und damit ein früherer Übergang zum supraleitenden Zustand im Innern des Supraleiters ist bei der verwendeten Versuchsanordnung nicht wahrscheinlich.

Zusammenfassung.

Fließt ein elektrischer Strom durch einen Supraleiter, so findet vor Eintritt des vollständig supraleitenden Zustandes, der hier bei Zinn und Indium durch das Auftreten der diamagnetischen Induktionsänderung (Meißner-Ochsenfeld-Effekt) festgelegt ist, eine Magnetisierung des Supraleiters statt, welche dieselbe Richtung wie das vom Strom I_Z herrührende Magnetfeld H_Z hat. Diese Magnetisierung wird nicht beobachtet, wenn kein Strom durch den Supraleiter fließt. Sie nimmt mit wachsender Stromstärke I_Z in dem untersuchten Strombereich zu und kehrt ihr Vorzeichen mit der Stromrichtung um. Die Richtung dieser Magnetisierung (α_2) ist aber bei Überlagerung eines äußeren Magnetfeldes unabhängig von der Richtung des resultierenden Magnetfeldes. Die Erscheinung wird auch bei kompensiertem Stromfeld H_Z beobachtet. Der beobachtete Ausschlag (α_2) ist demnach im wesentlichen unabhängig vom resultierenden Magnetfeld und nur von der Richtung und Stärke des Stromes abhängig, der den Supraleiter durchfließt. Eine Stromverschiebung in Richtung zur Zylinderachse hin infolge eines kleineren Magnetfeldes im Innern des Supraleiters als an seiner äußeren Oberfläche, die eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen wäre, ist unwahrscheinlich.

Dem technischen Oberinspektor Giloi und der technischen Angestellten Frl. Reipert danke ich für ihre verständnisvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Berlin-Charlottenburg, 5. Oktober 1937.

(Eingegangen 7. Oktober 1937.)

Weitere Beobachtungen zum Zusammenhang zwischen magnetischer Induktion und Supraleitung.

Von J. Stark, K. Steiner und H. Schoeneck.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Einleitung.

Wie von zweien von uns festgestellt[1]) wurde, ist die beim Übergang eines Leiters von der Normal- zur Supraleitung auftretende diamagnetische Induktionsänderung nicht linear von der äußeren Magnetfeldstärke abhängig. Dieses Verhalten wurde durch eine Überlagerung einer paramagnetischen und einer diamagnetischen Induktion gedeutet, wobei sowohl der paramagnetische wie auch der diamagnetische Anteil mehrere Zehnerpotenzen größer als die normale Suszeptibilität erscheint. Außerdem ist gezeigt[2]) worden, daß das magnetische Verhalten von Supraleitern verschieden ist, je nachdem ob ein elektrischer Strom im Supraleiter fließt oder nicht. Falls die Probe im normalleitenden Zustand stromlos ist und sich nur in einem unabhängig von ihr erzeugten Magnetfeld befindet,

1) J. Stark und K. Steiner, Physik. Zeitschr. **38**, 277, 1937.

2) Nachtrag: Physik. Zeitschr. **38**, 597, 1937; K. Steiner, Physik. Zeitschr. **38**, 880, 1937.

so wird nur eine im ganzen diamagnetische Induktionsänderung beim Übergang zur Supraleitung durch Erniedrigung der Temperatur beobachtet. Fließt dagegen ein elektrischer Strom I_Z durch den Supraleiter, so wird zuerst eine Induktionsänderung beobachtet, die ein — bezogen auf das vom Strom I_Z erzeugte Magnetfeld H_Z — im ganzen paramagnetisches Vorzeichen hat. Unmittelbar daran anschließend wird eine zweite, im ganzen diamagnetische Induktionsänderung beobachtet. Durch die Bezeichnung diamagnetisch und paramagnetisch soll hier nur das Vorzeichen der Induktionsänderung festgelegt, aber keine Deutung der Erscheinung gegeben werden.

Im folgenden soll nun über Versuche berichtet werden, bei denen der zeitliche Ablauf des Eintritts der paramagnetischen und diamagnetischen Induktion an zwei Proben verglichen wird. Ferner werden einige Messungen über die magnetische Induktion von normalleitenden Metallen in schwachen Magnetfeldern bei Heliumtemperatur beschrieben.

1. Versuche mit zwei polykristallinen Zinnhohlzylindern.

Zur Untersuchung des zeitlichen Ablaufs der bei Stromdurchgang beobachteten Induktionsänderungen wurden zwei polykristalline Zinnhohlzylinder verwendet, die unter möglichst gleichen Bedingungen aus Kahlbaum-Zinn zur Analyse hergestellt waren. Die Versuchsanordnung war dieselbe, die von Stark und Steiner bei ihren früheren Versuchen (a. a. O.) verwendet worden war und in Abb. 1 der voranstehenden Arbeit[1]) nochmals wiedergegeben ist. Die beiden Hohlzylinder mußten für die Messungen in flüssigem Helium aus Raummangel unmittelbar nebeneinander angeordnet werden. Infolge der Ringform der Induktionsspulen ist aber die magnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Proben nicht störend. Die Versuche wurden allgemein in der Weise durchgeführt, daß in der einen Probe nur ein zirkulares äußeres Magnetfeld (H_C) vorhanden war, während durch die andere Probe ein elektrischer Strom I_Z geschickt wurde. Dieser floß parallel zur Zylinderachse und erzeugte somit ein inhomogenes zirkulares Magnetfeld. Bei einer Gruppe (C in Tafel I) von Versuchen war außer dem elektrischen Strom auch noch ein zirkulares äußeres Magnetfeld in der stromdurchflossenen Probe vorhanden. Jede Probe befand sich in einer Induktionsspule W, die mit je einem ballistischen Galvanometer verbunden war. Außer der Induktionsspule W war zur Erzeugung des homogenen zirkularen Magnetfeldes H_C noch eine Spule C von je 90 Windungen aufgewickelt. Das Erdfeld war bei diesen Messungen kompensiert.

Um den zeitlichen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Induktionsänderungen zu erfassen, wurden die Ausschläge der beiden ballistischen Galvanometer gleichzeitig mit derselben Registriereinrichtung aufgenommen. Die bei Uhrwerksantrieb unvermeidliche Verlangsamung der Registriergeschwindigkeit mit der Zeit war ohne Bedeutung, da es bei diesen Versuchen im wesentlichen auf die qualitative Feststellung der zeitlichen Folge der Ausschläge ankam. Da außerdem die zur Herstellung des supraleitenden Zustandes nötige Temperaturänderung von Versuch zu Versuch zeitlich etwas verschieden ablief, kommt den Ergebnissen doch keine quantitative Bedeutung zu. In Abb. 1 sind zwei Ausschnitte von

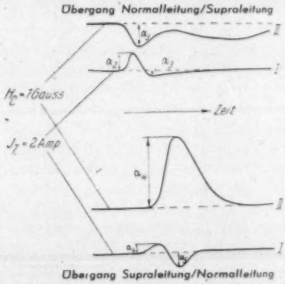

Abb. 1. Zwei Ausschnitte von Registrierkurven. In der Abb. entspricht 1 mm der Zeitachse 0,6 sec oder 0,025°.

Registrierkurven für den Übergang zur Supraleitung (a) bzw. zur Normalleitung (b) wiedergegeben. Bei der verwendeten Registriergeschwindigkeit entspricht 1 mm der Zeitachse in den Registrierkurven[1]) etwa $^1/_4$ sec. In $^1/_4$ sec ändert sich aber die Temperatur bei der gewählten Abpumpgeschwindigkeit um etwa 0,01°. Da bei der Registrierung längs der Zeitachse eine Trennung von Temperatur und Zeit nicht möglich ist, erlauben unsere Versuche keine Entscheidung darüber, ob zwei Ausschläge, die an verschiedenen Punkten der Zeitachse beginnen, bei zwei verschiedenen Temperaturen oder bei einer bestimmten Temperatur, aber verschieden schnell, einsetzen. Dies gilt sowohl für zwei Ausschläge bei derselben Probe, als auch für den Vergleich von zwei Ausschlägen von verschiedenen Proben miteinander. Die Abb. 1 a zeigt nun deutlich für die nur vom Strom durchflossene Probe I den ersten positiven Ausschlag α_2[2]);

1) K. Steiner, Physik. Zeitschr. **38**, 880, 1937.

1) In Abb. 1 ist 1 mm der Registrierkurve auf 0,4 mm verkleinert.

2) Die Bezeichnung der Ausschläge α entspricht den Bezeichnungen in der voranstehenden Arbeit.

dieser ist von einem kleinen negativen Ausschlag α_3 gefolgt, der nicht allein durch zu schwache Dämpfung des Galvanometers erklärt werden kann. Für die (stromlose) Probe II wird nur ein negativer Ausschlag α_3 beobachtet. Beim Übergang zur Normalleitung (Abb. 1b) ist der Unterschied zwischen Probe I und II ebenfalls deutlich, indem bei Probe I zuerst ein positiver Ausschlag α_4 und dann ein negativer Ausschlag α_5 beobachtet wird, während Probe II nur einen im ganzen positiven Ausschlag α_4 zeigt. Der Ausschlag α_4 entspricht α_3, α_5 entspricht α_2. Bei der stromdurchflossenen Probe (I) ist die Zeit zwischen dem Beginn des Ausschlags α_4 und dem Beginn des Ausschlags α_5 ungefähr $1^3/_4$ sec. Beim Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand ist immer mit einer Hysterese zu rechnen, die nicht nur für verschiedene Proben verschieden sein kann, sondern deren Größe auch bei derselben Probe im allgemeinen von Versuch zu Versuch wechselt. Daß der Ausschlag α_4 bei Probe I und II nicht gleichzeitig einsetzt, könnte durch den Einfluß einer bei beiden Proben verschiedenen Hysterese hervorgerufen sein.

In Zahlentafel I sind die mit den zwei Hohlzylindern durchgeführten Versuche zusammengestellt, die sich auf die Erscheinungen beim Übergang zur Supraleitung beziehen. In der Tafel bedeutet in Spalte 2 und 7 ein p bzw. d, daß der Ausschlag ein im ganzen paramagnetisches bzw. diamagnetisches Vorzeichen hat. In Spalte 3–6 ist die Größe des im Hohlzylinder vorhandenen äußeren Magnetfeldes H_C, sowie der den Supraleiter durchfließende Strom I_Z angegeben. In Tafel I treten die Ausschläge — gleichgültig ob para- oder diamagnetisch — bei Probe I bei allen Versuchen etwas später als bei Probe II auf. Der Unterschied beträgt auf den Registrierkurven etwa 2 mm, das sind 0,5 sec oder 0,02°. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß in Tafel I der Beginn des paramagnetischen Ausschlags bei der stromdurchflossenen Probe mit dem Beginn des diamagnetischen Ausschlags bei der stromlosen Probe verglichen wurde, da bei den Versuchen der Gruppe B das Einsetzen des im ganzen diamagnetischen Ausschlags α_3 bei der stromdurchflossenen Probe nicht immer sicher festzustellen ist. Bei den Versuchen der Gruppe B wird nämlich der diamagnetische Ausschlag α_3 nur unter günstigen Bedingungen sicher beobachtet, wie sie offenbar bei dem in Abb. 1a wiedergegebenen Versuch Nr. 2 der Tafel I vorlagen.

Nicht so einfach sind die Verhältnisse beim Übergang von der Supraleitung zur Normalleitung, wie Zahlentafel II zeigt. Diese enthält in

Zahlentafel I.

Vergleich zweier Zinnhohlzylinder.
Ergebnisse beim Übergang zur Supraleitung.
Die Ausschläge treten bei Probe I bei allen Versuchen etwas später (etwa 2 mm) auf als bei Probe II.

Gruppe	Versuchs-Nr.	Probe I			Probe II		
		Vorzeichen des Ausschlags	I_Z Amp	H_C Gauß	I_Z Amp	H_C Gauß	Vorzeichen des Ausschlags
A	10	d	0	0,5	0	0,5	d
B	2	p	2	0	0	1	d
	1	d	0	1	2	0	p
	7	p	0,7	0	0	0,5	d
	6	d	0	0,5	0,7	0	p
C	3	d	2	1	0	1	d
	4	d	0	1	2	1	d
	5	d	2	0,5	0	0,5	d
	8	d	0,7	0,5	0	0,5	d
	9	d	0	0,5	0,7	0,5	d

Zahlentafel II.

Vergleich zweier Zinnhohlzylinder. Ergebnisse beim Übergang zur Normalleitung.

Gruppe	Versuchs-Nr.	Probe I		Probe II		Unterschied des Verschwindens der diamagnetischen Induktion bei Probe I und II in mm der Registrierkurve	Unterschied des Verschwindens der paramagnetischen und diamagnetischen Induktion bei der stromdurchflossenen Probe in mm der Registrierkurve
		I_Z	H_C	I_Z	H_C		
A	10	0	0,5	0	0,5	+ 3	—
B	2	2	0	0	1	— 3	+ 7
	1	0	1	2	0	— 5	+ 9
	7	0,7	0	0	0,5	0	+ 3
	6	0	0,5	0,7	0	— 2,5	+ 3,5
C	3	2	1	0	1	+ 1	kein paramagnetischer Ausschlag nachweisbar
	4	0	1	2	1	+ 13,8	
	5	2	0,5	0	0,5	+ 2	
	8	0,7	0,5	0	0,5	+ 0,5	
	9	0	0,5	0,7	0,5	+ 4,2	

Spalte 3–6 wieder den Strom I_z bzw. das homogene zirkulare Magnetfeld H_z in den einzelnen Proben. In Spalte 7 ist der Unterschied für das Verschwinden der diamagnetischen Induktion ($\varkappa_4$) bei Probe I und II eingetragen. Ein + - bzw. — -Zeichen bedeutet, daß der Ausschlag bei Probe I später bzw. früher als bei Probe II einsetzt, die Zahl gibt die auf den Registrierungen gemessenen Unterschiede in mm an, die mit den oben angegebenen Zahlen (1 mm = 0,01° oder = 1/4 sec) auf Sekunden oder Temperaturgrade umgerechnet werden können. In Spalte 8 ist ferner der Unterschied für das Verschwinden der diamagnetischen und der paramagnetischen Induktion bei der stromdurchflossenen Probe eingetragen. Qualitativ ist zu den in Zahlentafel II angegebenen Versuchen festzustellen, daß bei Gruppe B der diamagnetische Ausschlag bei Probe I etwas früher als bei Probe II beginnt, während dies bei Gruppe A und C umgekehrt ist. Betrachtet man den Einfluß des Stromes I_z beim Übergang zur Normalleitung, so zeigt sich, daß die Unterschiede im Beginn der diamagnetischen Ausschläge von Probe I und II absolut genommen bei einem Strom in Probe II größer sind als bei derselben Stromstärke in Probe I. Das Vorzeichen dieser Unterschiede ist aber bei Gruppe B und C entgegengesetzt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen der Gruppe C das Verschwinden einer paramagnetischen Induktionsänderung nicht nachgewiesen werden konnte, da diese wohl durch die Überlagerung der vorausgehenden diamagnetischen Induktionsänderung verdeckt ist.

2. Versuche mit zwei polykristallinen Zinnvollzylindern.

Es wurde nun das magnetische Verhalten eines Vollzylinders in einem homogenen, parallel zu seiner Achse gerichteten Magnetfeld mit dem eines gleichen Vollzylinders verglichen, der parallel zu seiner Achse außerdem von einem elektrischen Strom durchflossen wird. Bei diesen Versuchen ist also die Richtung des Stromes I_z parallel zum äußeren Magnetfeld, das vom Strom I_z erzeugte Magnetfeld H_z verläuft zirkular und senkrecht zum äußeren Feld. Die Windungsfläche der zur Messung der magnetischen Induktion verwendeten Spule ist senkrecht zum äußeren Magnetfeld, also parallel zum zirkularen Feld gerichtet. Für die Untersuchung wurde eine bereits früher angegebene Anordnung[1]) verwendet, in der an die Enden der Zinnzylinder je ein Stromdraht angeschweißt wurde. Die Ausschläge der mit den Induktionsspulen verbundenen ballistischen Galvanometer wurden wieder gleichzeitig registriert. Die Horizontalkomponente des Erdfeldes war bei diesen Versuchen kompensiert, das äußere Magnetfeld war parallel zur Vertikalkomponente des Erdfeldes gerichtet.

Bei allen Versuchen wurde beim Übergang zur Supraleitung durch Erniedrigung der Temperatur und beim Übergang zur Normalleitung durch Erhöhen der Temperatur nur das Auftreten bzw. das Verschwinden einer im ganzen diamagnetischen Induktionsänderung beobachtet. Die einzelnen Versuche unterschieden sich dadurch, daß der elektrische Strom entweder durch Probe I oder durch Probe II floß, während sich beide Proben in dem homogenen äußeren Feld befanden. Die verwendeten Stromstärken waren 0,7 und 2 Amp, die verwendeten Feldstärken — 0,4 bis + 1,1 Gauß. Beim Fehlen eines äußeren longitudinalen Feldes konnte keine Änderung der Induktion festgestellt werden.

Der Übergang zur Supraleitung erfolgte in allen Versuchen – unabhängig davon, in welcher Probe der Strom floß – bei Probe I um gleichviel später als bei Probe II. Es ist also bei diesen Versuchen kein Einfluß des elektrischen Stromes festzustellen, sondern die gefundenen Unterschiede sind durch eine Verschiedenheit des Materials zu erklären. Der Übergang von der Supraleitung zur Normalleitung erfolgt bei allen Versuchen in Probe I um gleichviel später als in Probe II. Auch hier ist kein Einfluß des Stromes festzustellen. Da Probe I sowohl später supraleitend als auch später normalleitend wird, muß sie eine größere Hysterese als Probe II zeigen.

3. Magnetisches Verhalten von Normalleitern bei Heliumtemperaturen.

Es war noch die Frage zu prüfen, ob die starke Änderung der magnetischen Induktion eines Leiters ausschließlich mit dem Übergang von der Normal- zur Supraleitung verknüpft ist, oder ob diese sich auch bei einem Normalleiter bei tiefen Temperaturen zeigt. Zu diesem Zweck wurden die folgenden Versuche an einem Goldeinkristall und an einem reinen polykristallinen Wolframstab durchgeführt.

Der Goldeinkristall, der nahezu Zylinderform hatte, und die Wolframprobe befanden sich, ähnlich wie bei den unter 2. beschriebenen Versuchen, in einer Induktionsspule, die mit einem ballistischen Galvanometer verbunden war. Beim Abkühlen von 20° abs. auf 4° abs. in einem homogenen parallel zur Zylinderachse gerichteten Magnetfeld von 0,1 bis 1 Gauß, wurde sowohl bei der Goldprobe als auch bei der Wolframprobe kein ballistischer Ausschlag in dem mit den Induktionsspulen verbundenen Galvanometer

1) J. Stark und K. Steiner, Physik. Zeitschr. **38**, 278, 1937, Abb. 1.

beobachtet, der durch eine Änderung der Magnetisierung hätte gedeutet werden können. Bei der Goldprobe wurde außerdem bei einer Temperaturänderung von 4,2° nach 2,7° abs., von 3,6° nach 2,6° abs. und von 2,65° nach 2,0° abs. ebenfalls kein solcher Ausschlag beobachtet. Die Zeit für diese Temperaturänderungen betrug etwa 2 sec. Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit ist zu schließen, daß in dem Goldeinkristall beim Abkühlen keine Magnetisierung auftritt, die größer als 0,003 Gauß/cm³ ist.

Bei weiteren Versuchen wurden der Goldeinkristall und die Wolframprobe bei konstanter Temperatur aus einer Induktionsspule herausgezogen bzw. wieder hineingebracht und dabei der ballistische Ausschlag gemessen. Die Induktionsspule und die Proben befanden sich in einem homogenen Magnetfeld. Beim Bewegen der Proben blieben diese im homogenen Teil des Feldes. Die Homogenität des Feldes wurde durch eine bewegliche Induktionsspule geprüft. Es wurden mit dem Goldeinkristall eine Reihe von Versuchen bei 4,2° und 1,3° abs. bei Feldstärken von 0,4 und 1 Gauß durchgeführt. Wolfram wurde bei 4,2° und 1,2° abs. in Feldern von 0; 0,1; 0,4 und 1 Gauß untersucht. Auch bei diesen Versuchen wurde beim Hereinbringen der Proben in die Induktionsspule und beim Herausziehen kein ballistischer Ausschlag beobachtet. Die Ruhelage des Galvanometers war auf etwa 0,5 Sktl. konstant. Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit ergeben diese Versuche, daß im Goldeinkristall und im Wolfram bei Heliumtemperatur keine Magnetisierung vorhanden ist, die größer als 0,01 bzw. 0,001 Gauß/cm³ bei einer äußeren Feldstärke von 0,1 bzw. 1 Gauß ist.

Aus diesen Versuchen ist demnach zu schließen, daß bei einem Normalleiter bei tiefen Temperaturen keine starke Änderung der magnetischen Induktion stattfindet.

Berlin-Charlottenburg, den 7. Oktober 1937.

(Eingegangen 12. Oktober 1937.)

Die elektrische Leitfähigkeit von Wolframeinkristallen bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen Quer- und Längsfeldern.

Von E. Justi und H. Scheffers.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

§ 1. Problemstellung

Unsere bisherigen Untersuchungen über das galvanomagnetische Verhalten von Wolframkristallen haben u. a. gezeigt, daß erstens die Widerstandszunahme des Wolframs im magnetischen Querfeld H bei tiefen Temperaturen trotz des höchstsymmetrischen (kubisch raumzentrierten) Kristallgitters jeweils von dem Winkel zwischen H und den Kristallachsen abhängt, daß zweitens die Kurven der Widerstandszunahme als Funktion von H (magnetische Feldstärke) und T (absolute Temperatur) sich im Bereich von $H = 5$–20 kGauß und $T = 1{,}75°$–$20{,}4°$ abs. einander ähnlich bleiben, und daß drittens die Widerstandszunahme ungewöhnlich groß ist, ohne eine Andeutung der nach der Elektronengastheorie schon bei niedrigen (etwa 1 kG bei 4° abs.) Feldstärken beginnenden und notwendigen Sättigung.

Hier berichten wir über die Fortsetzung unserer Versuche, die hauptsächlich drei Fragen gelten:

1. Tritt bei noch höheren Feldstärken doch vielleicht noch die von der Theorie erwartete Sättigung der Widerstandszunahme ein?
2. Welche Erscheinungen treten auf, wenn das Magnetfeld zum Wolframstäbchen (d. h. den Stromlinien) nicht senkrecht, sondern parallel steht („Längseffekt")?
3. Sind die hier beobachteten Erscheinungen nur für Wolfram oder auch für andere Metalle ähnlicher Kristall- und Elektronenanordnung typisch?

§ 2. Versuchsanordnung.

Zu den neuen Versuchen stand uns ein größerer, bei der Firma Dr. Hans Boas in Berlin gebauter Elektromagnet zur Verfügung, der uns bei dem gleichen Polschuhabstand die Verdoppelung der Feldstärken (z. B. 40 kG bei 6 mm Polschuhabstand) erlaubte; dieser Magnet übertrifft trotz geringeren Aufwandes den bekannten großen Weißschen Elektromagneten erheblich und nähert sich in seiner Leistung eher dem großen Leidener Magneten, trotz wesentlich geringerer Energieaufnahme (max. 8 kW) und kleineren Gewichts (etwa 2000 kg einschließlich Drehgestell). Abb. 1 zeigt den neuen Magneten mit dem Heliumgefäß und den Ventilatoren für Luftkühlung, die wir zur Vermeidung eines Erdschlusses der Wasserkühlung vorzogen. Eine ausführlichere Beschreibung des Magneten wird gesondert erfolgen. Im übrigen blieb die Versuchsanordnung unverändert, wie sie in Abb. 1 unserer letzten Abhandlung[1]) dargestellt ist.

§ 3. Meßergebnisse.

In Abb. 2 sind unsere Meßergebnisse für den reinsten aller verfügbaren Kristalle, *Wo 2*, zusammengestellt, bei dem nach (1) die Würfelkante [100] recht genau mit der Stäbchenachse

1) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschrift **37**, 700, 1936. Im folgenden zitiert als (1.)

zusammenfällt. Die Abmessungen, Widerstandsverhältnisse und die Widerstandszunahmen bis $H = 18$, 6 kG findet man in der vorangegangenen Veröffentlichung zusammengestellt. Vor der Fortsetzung unserer Messungen in flüssigem *He* mußte der Wolframkristall neu montiert werden; bei der Umrechnung der Meßergebnisse auf die Widerzustandszunahme $\Delta\varrho$ in [Ohm cm]

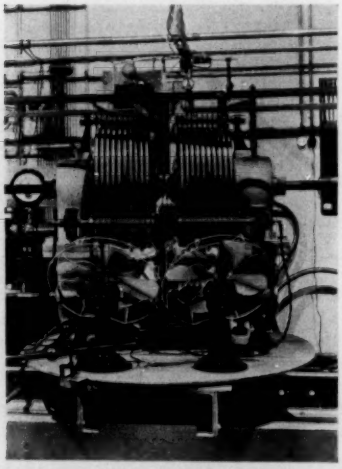

Abb. 1. Versuchsanordnung beim Quereffekt. Der große Magnet mit Flachspulen aus Kupferband befindet sich auf einem Drehschemel mit vier Ventilatoren zur Luftkühlung (davon zwei sichtbar); im Spalt der konischen Polschuhe hängt der dünne Ansatz eines Metall-Vakuummantelgefäßes, der den *W*-Kristall enthält.

wurde ein Korrektionsfaktor so angebracht, daß die neuen Messungen zwischen 10 und 31 kG glatt an die frühere Kurve zwischen 5 und 18,6 kG anschließen; die Messungen bei 14 und 20° abs. wurden noch mit derselben Montierung wie früher und daher ohne einen solchen Faktor ausgeführt. Wie man aus Abb. 2 ersieht, erreicht bei 31,4 kG der Widerstand[1]) ϱ [Ohm cm] bei Heliumtemperaturen im Maximalazimut, der [110]-Richtung, den Wert von $120 \cdot 10^{-7}$ [Ohm cm] und übertrifft damit den Eispunktswiderstand $\varrho = 48 \cdot 10^{-7}$ um etwa das $2^1/_2$fache; bei der halben Feldstärke $H = 15{,}7$ kG entnimmt man aus Abb. 2 bzw. der früher (1) gegebenen Kurve Abb. 6 $\varrho = 27 \cdot 10^{-7}$ [Ohm cm], so daß die Widerstandszunahme zwischen H_{max} und $H_{max}/2$ schneller als quadratisch ansteigt, während sie unterhalb von 18 kG nach unserer früheren Mitteilung eher ein wenig langsamer als quadratisch ansteigt. Man konstatiert also, daß die magnetische Widerstandszunahme bei wachsender Feldstärke nicht nur keine Andeutung der für ein freies Elektronengas charakteristischen Sät-

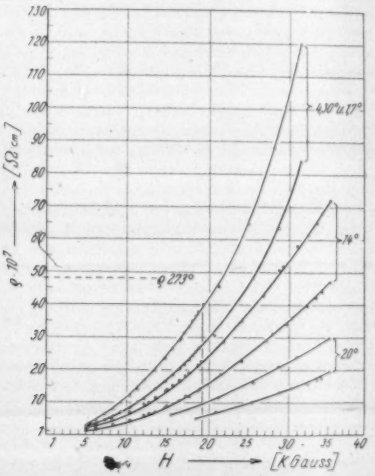

Abb. 2. Magnetische Widerstandszunahme $\Delta\varrho \cdot 10^7$ [$\Omega \cdot$ cm] des [100]-Kristalles *Wo* 2 in Abhängigkeit von der Stärke des magnetischen Querfeldes bei verschiedenen Temperaturen; für jede Temperatur sind zwei Kurven eingezeichnet, von denen jeweils die untere dem Minimalazimut ($H \perp$ [100]), die obere dem Minimalazimut ($H \perp$ [110]) entspricht. Das unten links abgegrenzte Rechteck 0–10 kG, $0–40 \cdot 10^{-7}$ [$\Omega \cdot$ cm] stellt den Meßbereich der Abhandlung (1) dar. Die gestrichelte Gerade bezeichnet den Eispunktswiderstand von $48 \cdot 10^{-7}$ [$\Omega \cdot$ cm].

tigung zeigt, sondern sogar mit steigender Feldstärke immer schneller zunimmt; der Befund, daß der Widerstand des paramagnetischen Wolframs bei Heliumtemperaturen durch unsere stärksten magnetischen Querfelder etwa auf das Millionenfache vermehrt wird, illustriert nachdrücklich unsere frühere Aussage, daß eine starke magnetische Widerstandszunahme keineswegs durch Diamagnetismus (Wismut) bedingt ist.

Diese Messungen zusammen mit denen bei 14° und 20° abs., bei denen der quadratische Zusammenhang zwischen Feldstärke und Widerstandszunahme sehr annähernd erhalten bleibt,

1) Wegen des nicht mehr meßbaren Widerstands ohne Feld sind ϱ und $\Delta\varrho$ gleich; vgl. (1).

geben auch die Möglichkeit, das Maß der Anisotropie $\Delta\varrho_{max} : \Delta\varrho_{min}$ in seiner Abhängigkeit von Feldstärke und Temperatur festzustellen. Es zeigt sich, daß diese Größe, die im Temperaturbereich des siedenden Stickstoffs nahezu 1,00 beträgt, bis zum Wasserstoffsiedepunkt unabhängig vom äußeren Feld auf $1{,}5_5$ gestiegen ist, bis zum Wasserstoffschmelzpunkt konstant bleibt, um im Heliumbereich (4,3–1,8° abs.) auf $1{,}4_3$ zu sinken. Mit dieser Verminderung der Anisotropie bei tiefsten Temperaturen treten gleichzeitig zwei andere Erscheinungen auf: erstens, die Widerstandszunahme, die bis dahin im konstanten Magnetfeld bei sinkender Temperatur zugenommen hat, wird im Heliumbereich temperaturunabhängig, und zweitens verschwinden die Nebenminima, bei $+45°$, $+135°$, $-45°$ und $-135°$ im Polardiagramm des [100]-Diagramms (Abb. 2 und 3 der ersten Abhandlung). Eine einfache Erklärung für diese Erscheinungen könnte darin bestehen, daß im Realkristall bei unseren tiefsten Meßtemperaturen ein isotroper Restwiderstand mit dem temperaturabhängigen anisotropen Widerstand vergleichbar wird; eine andere mögliche Deutung müßte in Betracht ziehen, daß wir bei unseren Messungen so tiefe Temperaturen und so starke Magnetfelder angewendet haben, daß die übliche Annahme aller Elektronentheorien, daß die magnetische Einstellenergie der Elektronen μH (μ = magnetisches Moment des (freien!) Elektrons $= 0{,}916 \cdot 10^{-20}$ [Gauß cm] nach Meißner und Scheffers)[1] klein ist gegen die thermische Störenergie kT, nicht mehr zutrifft. Beispielsweise ist für unsere tiefste Meßtemperatur von 1,8° abs. die Gleichheit dieser beiden Energien schon bei 28 kG erreicht, selbst wenn man annimmt, daß auf jedes Metallatom nur ein „freies" Elektron entfällt.

Eine endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Erklärungsmöglichkeiten ist erst dann möglich, wenn sie beide von der Theorie quantitativ verläßlich beschrieben werden können; eine solche Berechnung liegt einstweilen nur für den Einfluß eines isotropen Restwiderstandes vor. Kohler[2] hat nämlich eine mit unseren Messungen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Gesetzmäßigkeit abgeleitet, wonach die Widerstandszunahme bei konstantem Magnetfeld proportional der Leitfähigkeit bei der betreffenden Temperatur für $H = 0$ ist; auf diese Weise wird die Temperaturunabhängigkeit und die geringere Anisotropie der Widerstandszunahme im Heliumgebiet, wo der Widerstand bei $H = 0$ im wesentlichen aus dem Restwiderstand besteht, befriedigend erklärt. Damit ist es zumindest wahrscheinlich gemacht, daß die von uns im Gebiet $\mu H \gtrsim kT$ beobachteten Erscheinungen nicht auf dem Einfluß der magnetischen Einstellungsenergie der Leitungselektronen beruhen. Eine unmittelbare Folgerung hieraus ist dann diejenige, daß die Widerstandszunahme bei weiterer Steigerung des transversalen Magnetfeldes ungestört weiterwächst, und daß man durch Feldstärken, wie sie sich nach dem Kapitza-Verfahren erreichen lassen, das Wolfram zu einem Isolator machen könnte.

1) W. Meißner und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **34**, 48, 245, 1933.

2) M. Kohler, Physik. Zeitschr. **38**, 1937, im Druck.

§ 4. Der Längseffekt.

Unsere Feststellung, daß die Widerstandszunahme des Wolframkristalls im magnetischen Transversalfeld die einfachsten Gesetzmäßigkeiten aufweist, legte es nahe, auch den Widerstand im Längsfeld (Magnetfeld ∥ Stabachse ∥ Stromrichtung) zu untersuchen, um so mehr, als dieser Längseffekt bisher bei tieferen Temperaturen nur an nicht regulären Kristallen (*Bi*, *Ga*) und polykristallinen Drähten gemessen worden war[1]). Diesen Vorsatz konnten wir zunächst nicht ausführen, da unser reinster Wolframkristall *Wo 2* mindestens 70 mm Polschuhabstand erfordert hätte und bei der dann erzielbaren Feldstärke von nur etwa 5 kG keine größere, sichere Schlüsse gestattende Widerstandszunahme eintreten konnte. Inzwischen konnten diese Hindernisse behoben werden, denn einerseits hat uns Herr Dr. van Liempt (Eindhoven) in liebenswürdiger Hilfsbereitschaft neue Einkristalle hergestellt, deren geringerer Querschnitt eine Verkürzung der Stablänge auf etwa 25 mm ohne Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit erlaubte; andererseits hat uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise den oben erwähnten größeren Magneten zur Verfügung gestellt, der mit Flachpolschuhen bei dem nunmehr ausreichenden Polschuhabstand von 35 mm noch 21,8 kG Feldstärke bei hinreichender Homogenität erreichen ließ, also sogar etwas mehr als bei unseren zuerst veröffentlichten Messungen im Querfeld.

Tatsächlich wurde unsere Ansicht über die besondere Einfachheit der Erscheinungen am raumzentrierten Wolfram auch beim Längseffekt bestätigt; während die von de Haas und Mitarbeitern im Wasserstoffgebiet untersuchten flächenzentrierten polykristallinen Metalle übereinstimmend mit eigenen, noch nicht veröffentlichten Messungen (auch an Einkristallen) longitudinale Widerstandserhöhungen von $^2/_3$ bis $^1/_3$ des Quereffektes ergeben hatten, zeigten Wolframkristalle verschiedener Orientierung und

1) W. J. de Haas und J. W. Blom, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 82c.

zusammenfällt. Die Abmessungen, Widerstandsverhältnisse und die Widerstandszunahmen bis $H = 18{,}6$ kG findet man in der vorangegangenen Veröffentlichung zusammengestellt. Vor der Fortsetzung unserer Messungen in flüssigem *He* mußte der Wolframkristall neu montiert werden; bei der Umrechnung der Meßergebnisse auf die Widerzustandszunahme $\Delta\varrho$ in [Ohm cm]

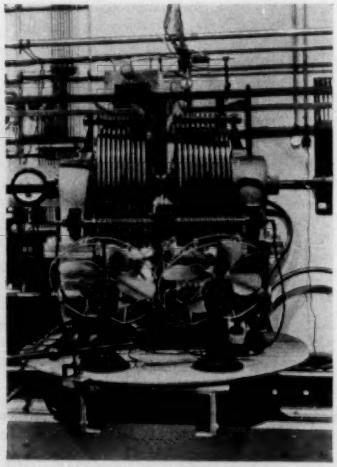

Abb. 1. Versuchsanordnung beim Quereffekt. Der große Magnet mit Flachspulen aus Kupferband befindet sich auf einem Drehschemel mit vier Ventilatoren zur Luftkühlung (davon zwei sichtbar); im Spalt der konischen Polschuhe hängt der dünne Ansatz eines Metall-Vakuummantelgefäßes, der den *W*-Kristall enthält.

wurde ein Korrektionsfaktor so angebracht, daß die neuen Messungen zwischen 10 und 31 kG glatt an die frühere Kurve zwischen 5 und 18,6 kG anschließen; die Messungen bei 14 und 20° abs. wurden noch mit derselben Montierung wie früher und daher ohne einen solchen Faktor ausgeführt. Wie man aus Abb. 2 ersieht, erreicht bei 31,4 kG der Widerstand[1]) ϱ [Ohm cm] bei Heliumtemperaturen im Maximalazimut, der [110]-Richtung, den Wert von $120 \cdot 10^{-7}$ [Ohm cm] und übertrifft damit den Eispunktswiderstand $\varrho = 48 \cdot 10^{-7}$ um etwa das $2^1/_2$fache; bei der halben Feldstärke $H = 15{,}7$ kG entnimmt man aus Abb. 2 bzw. der früher (1) gegebenen Kurve Abb. 6 $\varrho = 27 \cdot 10^{-7}$ [Ohm cm], so daß die Widerstandszunahme zwischen H_{max} und $H_{max}/2$ schneller als quadratisch ansteigt, während sie unterhalb von 18 kG nach unserer früheren Mitteilung eher ein wenig langsamer als quadratisch ansteigt. Man konstatiert also, daß die magnetische Widerstandszunahme bei wachsender Feldstärke nicht nur keine Andeutung der für ein freies Elektronengas charakteristischen Sätt-

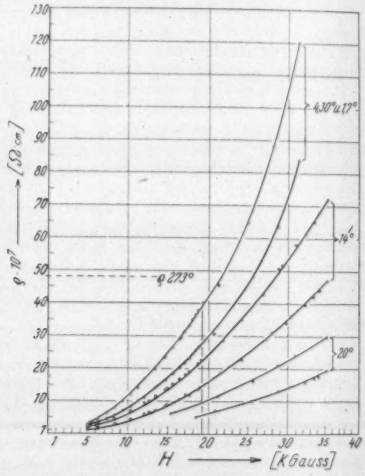

Abb. 2. Magnetische Widerstandszunahme $\Delta\varrho \cdot 10^7$ [$\Omega \cdot$ cm] des [100]-Kristalles *Wo* 2 in Abhängigkeit von der Stärke des magnetischen Querfeldes bei verschiedenen Temperaturen; für jede Temperatur sind zwei Kurven eingezeichnet, von denen jeweils die untere dem Minimalazimut ($H \perp$ [100]), die obere dem Minimalazimut ($H \perp$ [110]) entspricht. Das unten links abgegrenzte Rechteck 0–19 kG, 0–$40 \cdot 10^{-7}$ [$\Omega \cdot$ cm] stellt den Meßbereich der Abhandlung (1) dar. Die gestrichelte Gerade bezeichnet den Eispunktswiderstand von $48 \cdot 10^{-7}$ [$\Omega \cdot$ cm].

tigung zeigt, sondern sogar mit steigender Feldstärke immer schneller zunimmt; der Befund, daß der Widerstand des paramagnetischen Wolframs bei Heliumtemperaturen durch unsere stärksten magnetischen Querfelder etwa auf das Millionenfache vermehrt wird, illustriert nachdrücklich unsere frühere Aussage, daß eine starke magnetische Widerstandszunahme keineswegs durch Diamagnetismus (Wismut) bedingt ist.

Diese Messungen zusammen mit denen bei 14° und 20° abs., bei denen der quadratische Zusammenhang zwischen Feldstärke und Widerstandszunahme sehr annähernd erhalten bleibt,

1) Wegen des nicht mehr meßbaren Widerstands ohne Feld sind ϱ und $\Delta\varrho$ gleich; vgl. (1).

geben auch die Möglichkeit, das Maß der Anisotropie $\Delta\varrho_{max} : \Delta\varrho_{min}$ in seiner Abhängigkeit von Feldstärke und Temperatur festzustellen. Es zeigt sich, daß diese Größe, die im Temperaturbereich des siedenden Stickstoffs nahezu 1,00 beträgt, bis zum Wasserstoffsiedepunkt unabhängig vom äußeren Feld auf $1{,}5_5$ gestiegen ist, bis zum Wasserstoffschmelzpunkt konstant bleibt, um im Heliumbereich (4,3–1,8° abs.) auf $1{,}4_3$ zu sinken. Mit dieser Verminderung der Anisotropie bei tiefsten Temperaturen treten gleichzeitig zwei andere Erscheinungen auf: erstens, die Widerstandszunahme, die bis dahin im konstanten Magnetfeld bei sinkender Temperatur zugenommen hat, wird im Heliumbereich temperaturunabhängig, und zweitens verschwinden die Nebenminima, bei $+45°$, $+135°$, $-45°$ und $-135°$ im Polardiagramm des [100]-Diagramms (Abb. 2 und 3 der ersten Abhandlung). Eine einfache Erklärung für diese Erscheinungen könnte darin bestehen, daß im Realkristall bei unseren tiefsten Meßtemperaturen ein isotroper Restwiderstand mit dem temperaturabhängigen anisotropen Widerstand vergleichbar wird; eine andere mögliche Deutung müßte in Betracht ziehen, daß wir bei unseren Messungen so tiefe Temperaturen und so starke Magnetfelder angewendet haben, daß die übliche Annahme aller Elektronentheorien, daß die magnetische Einstellenergie der Elektronen μH (μ = magnetisches Moment des (freien!) Elektrons $= 0{,}916 \cdot 10^{-20}$ [Gauß cm] nach Meißner und Scheffers)[1] klein ist gegen die thermische Störenergie kT, nicht mehr zutrifft. Beispielsweise ist für unsere tiefste Meßtemperatur von 1,8° abs. die Gleichheit dieser beiden Energien schon bei 28 kG erreicht, selbst wenn man annimmt, daß auf jedes Metallatom nur ein „freies" Elektron entfällt.

Eine endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Erklärungsmöglichkeiten ist erst dann möglich, wenn sie beide von der Theorie quantitativ verläßlich beschrieben werden können; eine solche Berechnung liegt einstweilen nur für den Einfluß eines isotropen Restwiderstandes vor. Kohler[2] hat nämlich eine mit unseren Messungen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Gesetzmäßigkeit abgeleitet, wonach die Widerstandszunahme bei konstantem Magnetfeld proportional der Leitfähigkeit bei der betreffenden Temperatur für $H = 0$ ist; auf diese Weise wird die Temperaturunabhängigkeit und die geringere Anisotropie der Widerstandszunahme im Heliumgebiet, wo der Widerstand bei $H = 0$ im wesentlichen aus dem Restwiderstand besteht, befriedigend erklärt. Damit ist es zumindest wahrscheinlich gemacht, daß die von uns im Gebiet $\mu H \geqq kT$ beobachteten Erscheinungen nicht auf dem Einfluß der magnetischen Einstellungsenergie der Leitungselektronen beruhen. Eine unmittelbare Folgerung hieraus ist dann diejenige, daß die Widerstandszunahme bei weiterer Steigerung des transversalen Magnetfeldes ungestört weiterwächst, und daß man durch Feldstärken, wie sie sich nach dem Kapitza-Verfahren erreichen lassen, das Wolfram zu einem Isolator machen könnte.

1) W. Meißner und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **34**, 48, 245, 1933.

2) M. Kohler, Physik. Zeitschr. **38**, 1937, im Druck.

§ 4. Der Längseffekt.

Unsere Feststellung, daß die Widerstandszunahme des Wolframkristalls im magnetischen Transversalfeld die einfachsten Gesetzmäßigkeiten aufweist, legte es nahe, auch den Widerstand im Längsfeld (Magnetfeld ∥ Stabachse ∥ Stromrichtung) zu untersuchen, um so mehr, als dieser Längseffekt bisher bei tieferen Temperaturen nur an nicht regulären Kristallen (*Bi*, *Ga*) und polykristallinen Drähten gemessen worden war[1]). Diesen Vorsatz konnten wir zunächst nicht ausführen, da unser reinster Wolframkristall *Wo 2* mindestens 70 mm Polschuhabstand erfordert hätte und bei der dann erzielbaren Feldstärke von nur etwa 5 kG keine größere, sichere Schlüsse gestattende Widerstandszunahme eintreten konnte. Inzwischen konnten diese Hindernisse behoben werden, denn einerseits hat uns Herr Dr. van Liempt (Eindhoven) in liebenswürdiger Hilfsbereitschaft neue Einkristalle hergestellt, deren geringerer Querschnitt eine Verkürzung der Stablänge auf etwa 25 mm ohne Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit erlaubte; andererseits hat uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise den oben erwähnten größeren Magneten zur Verfügung gestellt, der mit Flachpolschuhen bei dem nunmehr ausreichenden Polschuhabstand von 35 mm noch 21,8 kG Feldstärke bei hinreichender Homogenität erreichen ließ, also sogar etwas mehr als bei unseren zuerst veröffentlichten Messungen im Querfeld.

Tatsächlich wurde unsere Ansicht über die besondere Einfachheit der Erscheinungen am raumzentrierten Wolfram auch beim Längseffekt bestätigt; während die von de Haas und Mitarbeitern im Wasserstoffgebiet untersuchten flächenzentrierten polykristallinen Metalle übereinstimmend mit eigenen, noch nicht veröffentlichten Messungen (auch an Einkristallen) longitudinale Widerstandserhöhungen von $^2/_3$ bis $^1/_3$ des Quereffektes ergeben hatten, zeigten Wolframkristalle verschiedener Orientierung und

1) W. J. de Haas und J. W. Blom, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 82c.

verschiedener Reinheit eine mindestens größenordnungsmäßig geringere Widerstandszunahme im Längs- als im Querfeld.

In der Abb. 3 geben wir unsere Meßergebnisse an dem zuerst untersuchten Kristall *Wo* 6b wieder, bei dem die Stäbchenachse mit der [100]-Richtung zusammenfällt und der eine nur mäßige Reinheit besitzt, wie man aus dem Widerstandsverhältnis $R_{20}/R_{273} = 5{,}5 \cdot 10^{-3}$ schließt, vgl. (1); bei der Messung wurde das horizontal verlaufende Magnetfeld um das ebenfalls horizontal im Vakuummantelgefäß montierte Stäbchen gedreht; im angezeichneten Azimut $+90°$, $-90°$ fallen Stabachse und Magnetfeld zusammen (Längseffekt), bei 0°, 180° steht das Magnetfeld senkrecht auf der Stabachse, und zwar auf der [100]-Ebene (Quereffekt). Es zeigt sich, daß der Längseffekt bei der hier angewandten niedrigen Feldstärke von 9330 Gauß etwa $^1/_{16}$ des Quereffektes in der [100]-Richtung bzw. $^1/_{20}$ desjenigen in der [110]-Richtung beträgt, wenn man den gesondert bestimmten Anisotropiefaktor $\Delta\varrho_{max}/\Delta\varrho_{min} = 1{,}25$ einführt [$(^1/_{16})\,(^1/_{1,25}) = {}^1/_{20}$]. Die ausgezogene Kurve gibt die Tensorkomponentengleichung für die Widerstandszunahme in einem beliebigen Azimut φ wieder:

$$\Delta\varrho_\varphi = \Delta\varrho_\perp \cdot \cos^2\varphi + \Delta\varrho_\parallel \cdot \sin^2\varphi,$$

wobei $\Delta\varrho_\parallel$ die Widerstandszunahme im Längs-, $\Delta\varrho_\perp$ im Querfeld bedeutet. Man schließt hieraus, daß die Widerstandszunahme auch des ausgezeichnet orientierten Einkristalls einen symmetrischen Tensor darstellt, wie es de Haas und Blom für polykristalline Metalle festgestellt hatten.

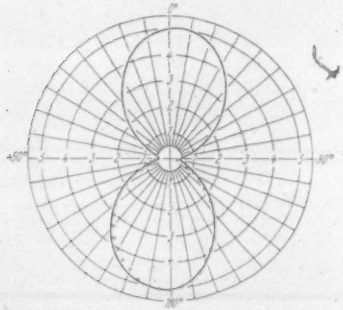

Abb. 3. Polardiagramm der Widerstandszunahme $\Delta\varrho \cdot 10^8$ [Ω·cm] des [100]-Kristalles *Wo* 6b bei 20° abs. und der konstanten Feldstärke von 9,33 kG. Im Azimut $+90°$, $-90°$ steht das Magnetfeld parallel (Längseffekt), im Azimut 0°, 180° senkrecht (Quereffekt) zur Stromrichtung=Stäbchenachse=[100]-Richtung.

Um den Einfluß der Reinheit und der Feldstärke auf den Längseffekt zu untersuchen, haben wir die Polardiagramme der reineren [100]-Stäbchen *Wo* 13a und *Wo* 17a bei $H = 21{,}8$ kG aufgenommen; *Wo* 13a besitzt einen nur etwa halb so großen Restwiderstand wie *Wo* 6b ($R_{20}/R_{273} = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$), während der Restwiderstand des dickeren Stäbchens *Wo* 17a, das nach van Liempt besondere Reinheit besitzt und längere Zeit unterhalb des Schmelzpunktes getempert wurde, nicht mehr sicher meßbar ist. Man ersieht aus Abb. 4, daß die longitudinale Widerstandszunahme von *Wo* 13a und *Wo* 17a innerhalb der Fehlergrenzen derjenigen von *Wo* 6b gleich ist, trotz der größeren Reinheit und Feldstärke, die für *Wo* 17a eine zehnmal größere transversale Widerstandszunahme bewirken als für *Wo* 6b. Aus unserer Meßgenauigkeit folgt, daß der Widerstand im Längsfeld höchstens verdoppelt wird und daß daher der Längseffekt, wenn überhaupt vorhanden, ein um viele Größenordnungen kleinerer Effekt höherer Ordnung ist. Auch diese beiden Kristalle befolgen das in der Abb. 4 wiederum als ausgezogene Kurve eingetragene Tensorgesetz, die größere Schwankung der Meßpunkte um die äußere Kurve ist auf die größere Dicke und den daher weniger genau meßbaren Widerstand von 17a zurückzuführen.

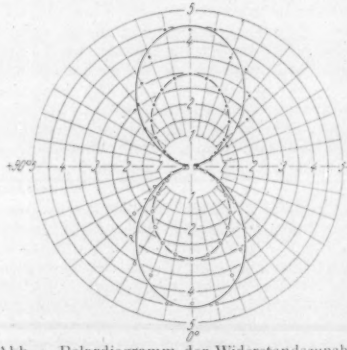

Abb. 4. Polardiagramm der Widerstandszunahme $\Delta\varrho \cdot 10^7$ [Ω·cm] der verschieden reinen [100]-Kristalle *Wo* 13a (innere Kurve) und *Wo* 17a (äußere Kurve) bei 20° abs. und der konstanten Feldstärke von 21,8 kG. Im Azimut $+90°$, $-90°$ wiederum Längseffekt, im Azimut 0°, 180° Quereffekt.

Um den Einfluß der Temperatur bei derselben Kristallorientierung und der gleichen Feldstärke zu studieren, betrachten wir die Abb. 5, bei der die innere Kurve für *Wo* 13a bei

20° abs. und 21,8 kG mit der inneren Kurve der Abb. 4 übereinstimmt. Als äußere Kurve ist hier ein Polardiagramm desselben *Wo* 13a bei derselben Feldstärke, aber für 14° statt 20° abs. gezeichnet. Bei der Temperatursenkung ändert sich die Kurvenform nicht, der Quereffekt nimmt in Übereinstimmung mit unserer vorhergehenden Veröffentlichung seiner mäßigen Reinheit entsprechend ein wenig zu und die longitudinale Widerstandszunahme ist, nach Ausweis unserer Protokolle, nicht mehr sicher von Null zu unterscheiden. Bei weiterer Senkung der Meßtemperaturen hätte sich kein anderes Resultat ergeben, weshalb wir hier auf Versuche in flüssigem Helium verzichtet haben.

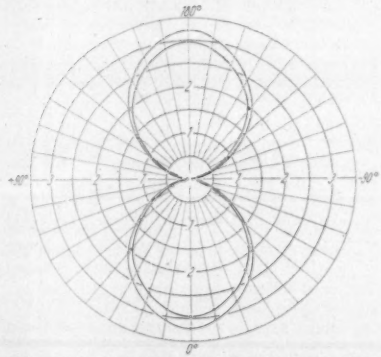

Abb. 5. Polardiagramm der Widerstandszunahme $\Delta\varrho \cdot 10^7$ [$\Omega \cdot$ cm] des [100]-Kristalles *Wo* 13a im konstanten Magnetfeld von 21,8 kG. Die innere Kurve für 20° abs. stimmt mit der inneren Kurve der Abb. 4 überein, während die äußere Kurve für 14° abs. gilt. Im Azimut +90°, −90° wiederum Längseffekt, im Azimut 0°, 180° Quereffekt.

Dagegen haben wir noch einen orientierenden Versuch über die Frage unternommen, ob das Wolfram hinsichtlich seines elektrischen Verhaltens im Magnetfeld eine Sonderstellung einnimmt oder ob auch andere kubisch raumzentrierte Metalle dieselben einfachen Erscheinungen zeigen. Zu diesem Zwecke wählten wir Molybdän, weil es derselben Spalte des periodischen Systems angehörend, eine ähnliche Elektronenanordnung besitzt und weil es in größerer Reinheit dargestellt werden kann als andere in Betracht kommende Metalle. Herr Dr. van Liempt (Eindhoven) war wiederum so liebenswürdig, uns hierzu einige Kristalle aus der Gasphase auf einen Pintschfaden niederzuschlagen; leider zeigte es sich, daß auch dieses reinste erhältliche Molybdän einen erheblich größeren Restwiderstand als Wolfram besitzt. Die Art der Verunreinigung konnten wir nicht bestimmen, jedenfalls kann es sich kaum um den Einfluß des Wolframs handeln, da dieses nach der Norburyschen Regel den Restwiderstand nicht erhöhen soll.

Das Widerstandsverhältnis R_{20}/R_{273} ergab sich in befriedigender Übereinstimmung mit Messungen von Steiner und Fünfer[1]) zu $7{,}8 \cdot 10^{-2}$; dem hohen Restwiderstand entsprechend ist die Widerstandszunahme im Transversalfeld von 15 kG bei 20° abs. mit 17 Proz. recht gering, also von derselben Größenordnung wie bei entsprechend unreinem Wolfram. Die Widerstandssteigerung im Längsfeld gleicher Stärke überschreitet mit höchstens 2 Proz. die Fehlergrenze nicht wesentlich; jedenfalls ist auch hier wie bei Wolfram und anders als bei den flächenzentrierten Metallen der Längseffekt größenordnungsmäßig kleiner als der Quereffekt[2]). Es ist also zumindest wahrscheinlich, daß unsere Darstellung des galvanomagnetischen Verhaltens von kubisch-raumzentrierten Metallen mit zwei „freien" Elektronen nicht zufällig nur gerade bei Wolfram zutrifft, sondern allgemeinere Gültigkeit besitzt. Nach gelungener Herstellung reinerer *Mo*-Kristalle beabsichtigen wir diese Frage genauer und unter Anwendung noch tieferer Temperaturen zu prüfen, was sich bisher wegen des hohen temperaturunabhängigen Restwiderstandes als nutzlos erwies.

§ 5. Zur Deutung der Versuchsergebnisse.

Mit den hier vorgelegten neuen Messungen über den elektrischen Widerstand von Wolframeinkristallen in magnetischen Feldern beliebiger Orientierung haben diese Untersuchungen einen gewissen Abschluß erreicht. Die eingehende Behandlung gerade dieser von anderen Autoren noch nie untersuchten Metallkristalle hatten wir deshalb unternommen, weil hier besonders einfache Verhältnisse vorliegen; denn erstens ist das kubisch raumzentrierte Gitter das einfachste und höchstsymmetrische, zweitens ist die thermische Störenergie wegen der hohen charakteristischen Temperatur bei gleicher absoluter Temperatur geringer als bei allen anderen in Betracht kommenden Metallen, und drittens ermöglicht die große Reinheit und mechanische Festigkeit der erhältlichen Wolframkristalle eine

1) K. Steiner und E. Fünfer, Ber. d. VII. Internat. Kältekongr., 1936.

2) Nach Abschluß unserer Messungen erhielten wir einen neuen Molybdänkristall mit etwa 10mal geringerem Restwiderstand, der bei 20° abs. im Querfeld von 15 kG eine Widerstandszunahme von 106 Proz. aufwies, also eine größenordnungsmäßig gleiche Widerstandsvermehrung wie ein entsprechend verunreinigter Wolframkristall unter gleichen Versuchsbedingungen.

besonders weitgehende Annäherung an die Eigenschaften des Idealkristalls.

Unsere Beobachtung, daß auch bei sehr starken magnetischen Querfeldern die Widerstandszunahme beschleunigt ansteigt, steht in Widerspruch mit der Vorstellung eines gänzlich freien (isotropen) Elektronengases, die schon für verhältnismäßig niedrige Feldstärken eine Sättigung der Widerstandsvermehrung verlangt. Diese auch von de Haas und Blom[1]) in ihrem zusammenfassenden Bericht über die magnetische Widerstandszunahme hervorgehobene Diskrepanz zwischen Experiment und Elektronengastheorie konnten wir durch den Nachweis aufklären, daß die Leitungselektronen selbst in regulären Metallen keineswegs völlig frei sind; vielmehr sprechen die beobachteten Anisotropien der Widerstandszunahme für eine durch das elektrostatische Feld der Metallionen verursachte anisotrope Bindung der Elektronen, die ihnen leichte Beweglichkeit in besonderen Vorzugsrichtungen des Kristalls verleiht. Dem höchstsymmetrischen Bau des kubisch raumzentrierten Gitters entspricht unserer Erwartung gemäß eine besonders einfache Form der elektrischen Anisotropie, die wegen des oben erwähnten Zusammenhanges zwischen der Anisotropie und der Feldstärkeabhängigkeit der magnetischen Widerstandszunahme eine quantitative Berechnung der Widerstandszunahme begünstigt, ebenso wie der nur hier verschwindende Längseffekt.

Der hier gefundene ausschlaggebende Einfluß des ruhenden Kristallgitters auf die elektrische Leitfähigkeit der Metalle führt zu der Folgerung, daß eine allgemeine Elektronentheorie die Erscheinungen bei tiefen Temperaturen nicht richtig beschreiben kann. Vielmehr haben weitere Untersuchungen an anderen kubischen Metallkristallen, über die wir demnächst berichten werden, erwiesen, daß es verschiedene, durch den Kristallbau und die Stellung im periodischen System bedingte Leitfähigkeitstypen gibt. Dieser Befund steht in keinem Widerspruch zu den Erfolgen der Elektronengastheorie bei höheren Temperaturen, wo die stärkeren Gitterschwingungen die Symmetrien und damit die Individualität der verschiedenen Metalltypen zurückdrängen.

Zusammenfassung.

Unsere bisherigen Untersuchungen an Einkristallen von reinstem Wolfram hatten gezeigt, daß diese im magnetischen Querfeld bei tiefen Temperaturen eine starke Widerstandsvermehrung erfahren, die entsprechend dem höchstsymmetrischen Kristallbau besonders einfache Anisotropien aufweist. Diese Untersuchungen wurden jetzt auf höhere Magnetfelder bis zu 35 kG ausgedehnt, bei denen die magnetische Einstellenergie der („freien") Elektronen (μH) größer als die thermische Störenergie (kT) ist und die bei Heliumtemperaturen den Widerstand auf annähernd den millionenfachen Idealwiderstand anwachsen lassen, ohne Andeutung einer Sättigung. Das früher gefundene Gesetz von der Unabhängigkeit des Anisotropiefaktors $\Delta\varrho_{max}\cdot\Delta\varrho_{min}$ von der Feldstärke und Temperatur bewährt sich auch bei diesen hohen Feldstärken. Die Ausdehnung der Versuche auf longitudinale Magnetfelder zeigt, im Gegensatz zu anders kristallisierten Metallen, einen innerhalb der Fehlergrenzen verschwindenden Längseffekt. Die Bedeutung dieser Beobachtungen für die Erklärung der metallischen Leitfähigkeit wird erörtert.

Zum Schluß möchten wir nicht verfehlen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre große Unterstützung dieser Untersuchungen durch Bereitstellung eines großen Elektromagneten und einer technischen Hilfskraft bestens zu danken.

Berlin-Charlottenburg, 21. September 1937.

(Eingegangen 23. September 1937.)

1) W. J. de Haas und J. W. Blom, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 82c.

Debye-Scherrer-Aufnahmen an Germanium zwischen 20° abs. und 1110° abs.

Von H. Nitka.
Mit Tafel VII.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

1. Einleitung.

In zahlreichen Untersuchungen sind die physikalischen Eigenschaften von Germanium, wie elektrischer Widerstand[1]), Thermokraft[1]), spezifische Wärme[2]), Kompressibilität[3]) in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt worden. Dabei zeigten sich bei jeder der genannten Eigenschaften in bestimmten Temperaturgebieten anomale Verläufe, die teilweise einer kristallographischen oder atomaren Umwandlung im *Ge*-Gitter zugeschrieben wurden, ohne daß Kristallstrukturbestimmungen bei den betreffenden Temperaturen vorgenommen wurden. Es erschien

1) R. Bidwell, Phys. Rev. **19**, 447, 1922. — L. M. Dennis, K. M. Tressler und F. E. Hance, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 2033, 1923.

2) S. Christescu und F. Simon, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25**, 273, 1934.

3) P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. **58**, 196, 1923.

daher wünschenswert, durch eine röntgenographische Untersuchung an *Ge* in einem möglichst weiten Temperaturbereich zu prüfen, ob ein Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und den physikalischen Eigenschaften besteht. Im folgenden sind die Ergebnisse von Debye-Scherrer-Aufnahmen an reinem *Ge* zwischen der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (20° abs.) und 1110° abs. [Schmelzpunkt des *Ge* 1231,5° abs.[1]] beschrieben. Debye-Scherrer-Aufnahmen an *Ge* bei Zimmertemperatur lieferten ein Gitter vom Diamanttypus[2]), ebenso wie die in der gleichen Spalte des periodischen Systems stehenden Elemente *Sn* (grau) und *Si*.

2. Versuchsanordnung.

Drei verschiedene Debye-Scherrer-Kammern wurden in den verschiedenen Temperaturgebieten verwendet:

a) Kammer für Aufnahmen bei tiefen Temperaturen.

Die bei den Tieftemperaturaufnahmen hier benutzte Debye-Scherrer-Kammer ist von Justi und Nitka[3]) beschrieben (Radius 35 mm). Das möglichst fein pulverisierte *Ge* wurde sorgfältig und gleichmäßig auf den Präparatträger (*Al*- oder *Cu*-Stift) mit Hilfe von Zaponlack fixiert. Da das Präparat im Hochvakuum während der Aufnahme nicht gedreht wurde, ist eine möglichst feine Pulverisierung zur Erzielung gleichmäßiger Debye-Scherrer-Ringe erforderlich, was durch Zermahlen zwischen zwei planen Glasplatten erreicht wurde. Der Präparatträger ist ein Stift von 1 mm Durchmesser; eine geringere Dicke des Stiftes ist wegen eines guten Wärmekontaktes mit der Badflüssigkeit (flüssiger Wasserstoff, flüssige Luft) nicht zu empfehlen. Während der Aufnahme befand sich das Präparat im Hochvakuum, um die Kondensation von Dämpfen auf dem Präparat und eine rasche Verdampfung der Badflüssigkeit zu vermeiden. *Hg*-Dämpfe von der Diffusionspumpe wurden durch eine der Kammer vorgeschaltete Falle ausgefroren. Für eine einstündige Belichtungszeit war nur $1/_2$ Liter flüssiger Wasserstoff bzw. flüssige Luft notwendig, was für die gute Konstruktion der Tieftemperaturkammer und für das gute Vakuum spricht.

Was die Temperaturmessung am Präparat bei der Aufnahme mit flüssiger Luft anlangt, sei auf die oben erwähnte Arbeit von Justi und Nitka hingewiesen, wo die Temperaturmessungen mit Thermoelement und Kompensationsapparat beschrieben sind.

b) Kammer für Zimmertemperaturaufnahmen.

Die hier benutzte Kammer ist eine gewöhnliche Debye-Scherrer-Kammer von 27,65 mm Radius. Das während der Aufnahme gedrehte Präparat war auf einen dünnen Seidenfaden aufgestäubtes *Ge*-Pulver; die Präparatdicke betrug nur etwa 0,3 mm.

c) Kammer für die Hochtemperaturaufnahmen bis 840° C.

Die zur Verfügung stehende heizbare Debye-Scherrer-Kammer ermöglichte Strukturaufnahmen zwischen Zimmertemperatur und 1200° C (Konstruktion Seemann-Laboratorium, Freiburg). Ein wesentlicher Vorteil dieser Kammerkonstruktion ist die Möglichkeit, auf einem einzigen Film mehrere Strukturaufnahmen bei verschiedenen Temperaturen übereinander anzufertigen mit Hilfe eines transportablen Filmkorbes; Röntgenstrahlenblende und Präparat bleiben stets unverändert. Die Präparatheizung erfolgt durch die Wärmestrahlung elektrischer Platinwiderstandsdrähte, die sich auf zwei Heizrosten am Boden und im Deckel der Kammer befinden. Das primäre Röntgenstrahlenbündel trifft nur das Präparat, der Strahlengang zwischen Blende und Präparat ist völlig ungehindert. In unmittelbarer Nähe des Präparates ist ein *Pt-Re*-Thermoelement angebracht, das an ein empfindliches Galvanometer angeschlossen ist und die Temperatur während der Aufnahme dauernd zu überprüfen erlaubt. Die Temperatur blieb nach Eintreten des Strahlungsgleichgewichtes auf $\pm 3°$ bei allen Temperaturen während der ganzen Belichtungsdauer konstant. Der Film liegt zur Vermeidung von Wärmestrahlungseinwirkung hinter einer *Al*-Folie auf der wassergekühlten Kammerwand, die nur einen schmalen Spalt von etwa 5 mm Breite für die jeweilige Aufnahme freiläßt. Der Durchmesser der Kammer beträgt 120 mm. Das Präparat war ein gesintertes dünnes Stäbchen von etwa 5 mm Länge, das an der durchstrahlten Stelle einen Durchmesser von etwa 0,8 mm hatte. Das Stäbchen war zur Vermeidung starker Wärmeableitung von einer Steatitführung von etwa 5 mm äußerem Durchmesser gehalten. Das Ende des Steatitröhrchens war am Justierkopf befestigt, der während der Aufnahme durch ein Uhrwerk gedreht wurde.

Über die Herstellung des Präparates für die Hochtemperaturaufnahmen ist folgendes zu

1) a. a. O.

2) A. W. Hull, Phys. Rev. **20**, 113, 1922. — N. H. Kolkmeijer, Proc. Amsterdam **25**, 125, 1922.

3) E. Justi und H. Nitka, Physik. Zeitschr. **37**, 435, 1936.

sagen: *Ge* ist eine außerordentlich spröde Substanz. Zahlreiche Versuche, einen für eine Pulveraufnahme geeigneten, einigermaßen feinkristallinen Metallsplitter zu finden, scheiterten, da Debye-Scherrer-Probeaufnahmen an diesen Splittern stets Diagramme von sehr grobkristallinen Proben lieferten; eine ganze Anzahl von Interferenzen war auf diesen Aufnahmen auch nicht einmal angedeutet, so daß eine Strukturdiskussion an Hand von Aufnahmen derartiger Präparate ausgeschlossen war. Ein Weg, der zur Beseitigung dieser Schwierigkeit führte, soll im folgenden gezeigt werden. Sehr fein gepulvertes *Ge* wurde in einem Stempel mechanisch unter einem Druck von etwa 5000 Atm. zusammengepreßt. Das so in Stäbchenform der gewünschten Größe gepreßte Pulver wurde vorsichtig auf ein kleines Porzellanschälchen gebracht und auf diesem in ein Porzellanrohr eingeführt, wo es dann unter Hochvakuum während etwa einer Stunde bei einer Temperatur von 700° C in einem elektrischen Ofen schwach gesintert wurde. Nach langsamer Abkühlung erhielt man dann ein mechanisch recht haltbares, sehr fein kristallines Pulverstäbchen, das für die Hochtemperaturaufnahmen in die Kammer eingesetzt werden konnte. Vor der Hochtemperaturaufnahme wurde allerdings noch eine Debye-Scherrer-Aufnahme dieser Probe bei Zimmertemperatur gemacht, um zu sehen, ob die Wärmebehandlung nicht etwa einen Einfluß auf die Gitterstruktur oder Reinheit (Oxydation) hinterlassen hatte. Diese Probeaufnahmen waren identisch mit den Aufnahmen an unbehandeltem *Ge*-Pulver.

Um eine Oxydation des *Ge*-Präparates bei hohen Temperaturen auszuschließen, mußten die Debye-Scherrer-Aufnahmen entweder unter Hochvakuum oder in einer indifferenten Gasatmosphäre gemacht werden. Da die Gefahr einer Oxydation bei hohen Temperaturen durch plötzliche Gasausbrüche in der Kammer bestand, wurde als Kammerfüllung Helium von 600 mm *Hg* Druck mit Wasserstoff von 300 mm *Hg* Druck gewählt. Durch den Überdruck von etwa 150 mm *Hg* über Atmosphärendruck wurde ein Eindringen von Sauerstoff der Außenluft weitgehend vermieden. Der Wasserstoffzusatz hat die Aufgabe, etwa gebildetes *GeO* sofort zum Metall zu reduzieren.

Die Versuche wurden mit gefilterter *FeK*-Strahlung ausgeführt. Die Müller-Feinstrukturröhre wurde in Halbwellenschaltung bei 40 kV_s, 12 mA betrieben. Die Röntgenstrahlung wurde durch eine *Cr*-Blende von 1 mm ⌀ ausgeblendet. Belichtungszeiten von 2 Stunden waren zur Erzielung deutlicher Röntgendiagramme bei weitem ausreichend.

3. Reinheitsgrad des untersuchten *Ge*.

Das untersuchte Germanium, das von der Auer-Gesellschaft zur Verfügung gestellt war, hatte einen großen Reinheitsgrad (Reinheit etwa 99,9 Proz.). Die hier benutzten Probestücke stammen von demselben Blöckchen, das Meißner und Voigt[1]) auf seinen Widerstand bei tiefen Temperaturen untersucht haben. Der spezifische Widerstand ist etwas kleiner als der Widerstand der von Bidwell benutzten Metallprobe; die Reinheitsgrade sind annähernd gleich. Als Verunreinigung sind 0,05 Proz. *Sn* und 0,01 Proz. *Pb* angegeben.

4. Ergebnisse.

a) Aufnahmen bei Zimmertemperatur.

In Übereinstimmung mit den Messungen von Hull und Kolkmeijer wurde ein dem Diamanttyp entsprechendes Röntgendiagramm gefunden. Die Gitterkonstante hat bei 20° C den Wert $a = (5{,}648 \pm 0{,}004)$ Å. Die folgende Zahlentafel I enthält die ausgewerteten Daten mit geschätzten Intensitätsangaben, Abb. 1 (s. Tafel VII) zeigt das Diagramm.

Zahlentafel I.

Debye-Scherrer-Aufnahme an *Ge* bei 20° C, Kammerradius 28,65 mm, *FeK*-Strahlung.

Intensität	hkl		$\sin^2\vartheta$	$a^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{\Sigma h^2}{\sin^2\vartheta}$
s	111	β	0,0720	31,98
st	111	α	0,0876	31,96
s	220	β	0,1921	31,93
s · st	220	α	0,2342	31,92
s	131	β	0,2645	31,92
st	131	α	0,3216	31,90
s · s	331	β	0,4569	31,88
m	331	α	0,5563	31,85
s · s	224	β	0,5778	31,87
s · s	333 | 151	β	0,6495	31,89
s · st	224	α	0,7028	31,89
s · s	440	β	0,7695	31,87
st	151 | 333	α	0,789	31,90
s · s	351	β	0,842	31,90

Die gemessenen Interferenzlinienabstände wurden auf Absorption nach der Haddingschen Absorptionsformel korrigiert[2]). Die Korrektion hat hier wegen des außerordentlich kleinen Präparatdurchmessers nur einen sehr kleinen Wert.

1) W. Meißner und B. Voigt, Ann. d. Phys. 7, 892, 1930.

2) Vgl. z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Aufl. Springer 1937.

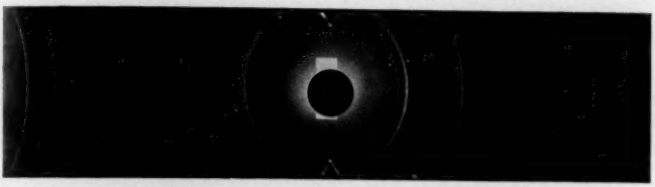

Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramm von *Ge* bei 20° C.

Abb. 2. Ausschnitt eines Diagramms bei hohen Temperaturen.

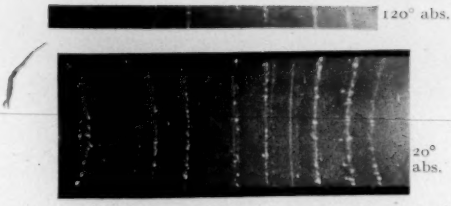

Abb. 3. Diagramme bei 20° abs. und 120° abs.

b) Aufnahmen bei Temperaturen zwischen 20° C und 840° C.

In der Seemann-Heizkammer wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen unter den bereits besprochenen Versuchsbedingungen bei folgenden Temperaturen gemacht:

20° C, 230° C, 450° C, 840° C.

Die Wahl der Aufnahmetemperaturen geschah unter folgenden Gesichtspunkten: In den Versuchen von Dennis und Mitarb. sowie von Bidwell war aus den Messungen der Thermokraft und des elektrischen Widerstandes auf eine Umwandlung zwischen 117° C und 560° C geschlossen worden. In diesem Temperaturbereich wurden daher zwei Aufnahmen gemacht, sowie oberhalb und unterhalb dieses Temperaturbereichs je eine Aufnahme. Die drei Aufnahmen oberhalb der Zimmertemperatur lieferten alle dasselbe Diamantgitterdiagramm, wobei die Interferenzen lediglich entsprechend der thermischen Ausdehnung zu kleineren Beugungswinkeln bei höheren Temperaturen verschoben sind. Auch die relativen Interferenzintensitäten zeigen keine Veränderung, wie aus photometrischen Beobachtungen mit einem lichtelektrischen Photometer folgt. Die Zahlentafel II enthält die Werte für die Gitterkonstanten des *Ge* bei höheren Temperaturen. Eine allotrope Umwandlung ist also von Zimmertemperatur bis nahe an den Schmelzpunkt (958,5° C) nicht vorhanden.

Zahlentafel II.

t° C	Gitterkonstante a in Å	Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha \cdot 10^{-6}$
20	5,648	
		6,0
230	5,655	
		7,3
450	5,664	
		7,5
840	5,681	

Die Abb. 2 (s. Tafel VII) zeigt die eine Hälfte eines Diagramms, wobei die Interferenzen mit dem größeren Linienabstand den niedrigen Temperaturen zugehören. Der einzige in der Literatur bekannte thermische Ausdehnungskoeffizient[1]) wird für das Temperaturgebiet zwischen 20° C und 400° C mit $\alpha = 7{,}7 \cdot 10^{-6}$ angegeben, was in gutem Einklang mit den hier vorliegenden Messungen steht.

c) Aufnahmen bei tiefen Temperaturen (20° und 120° abs.).

Die Messungen der spezifischen Wärme von *Ge*, die von Christescu und Simon ausgeführt wurden, zeigten eine Anomalie des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme bei etwa 75° abs. Ferner durchläuft der elektrische Widerstand von *Ge* bei 157° abs. ein Minimum nach Angaben von Meißner und Voigt. Es war also zu prüfen, ob diese Anomalien der physikalischen Eigenschaften von *Ge* von einer Kristallstrukturänderung begleitet sind. In Abb. 3 (s. Tafel VII) sind zwei Diagramme, die bei 20° abs. und 120° abs. aufgenommen wurden, wiedergegeben. Weder die relative Lage noch die relativen Intensitäten der Interferenzen haben gegenüber den Raum- und Hochtemperaturaufnahmen eine Änderung erfahren. Die Auswertung der Diagramme liefert ein Diamantgitter mit den Gitterkonstanten

20° abs.: $a_{20} = 5{,}63 \pm 0{,}02$ Å

120° abs.: $a_{120} = 5{,}64 \pm 0{,}02$ Å .

Die Meßgenauigkeit ist bei diesen Aufnahmen aus apparativen Gründen nicht so hoch wie bei den übrigen Aufnahmen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß *Ge* zwischen 20° abs. und 1110° abs. (Schmelzpunkt 1231° abs.) keine allotrope Umwandlung erfährt. Das *Ge*-Gitter ist über den genannten Temperaturbereich ein kubisches Gitter vom Diamanttypus.

5. Diskussion.

a) Hohe Temperaturen.

Die Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der Thermokraft nach Bidwell. Die Werte wurden bei steigender und fallender Temperatur aufgenommen,

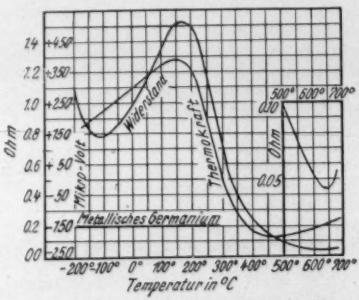

Abb. 4. Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes und der Thermokraft (nach Dennis u. a.)

Hysteresis- und Zeiterscheinungen wurden nicht beobachtet, Die Widerstands- und Thermokraftkurven sind reversibel und nur von der Temperatur abhängig. Diese Beobachtungen führten zu dem Schluß, daß zwischen 125° C und 450° C

[1]) L. M. Dennis, Zeitschr. f. anorg. Chem. **174**, 97, 1928.

(nach Dennis und Mitarb. zwischen 117° C und 560° C) zwei oder mehrere Phasen nebeneinander im Gleichgewicht sich befinden sollten. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen ist die Existenz mehrerer allotroper Phasen auszuschließen. Hierzu ist zu bemerken, daß auch der Charakter des Widerstands- und Thermokraftverlaufs nicht der einer allotropen Umwandlung ist, da sich eine solche durch einen Sprung oder Knick oder durch Hysteresiserscheinungen bemerkbar machen müßte. Auch die Beobachtungen von Bridgman[1]), der aus Anomalien der Kompressibilität auf eine allotrope Umwandlung des *Ge* geschlossen hatte, können nicht mehr durch eine Strukturänderung erklärt werden. Vielmehr hat man das anomale Verhalten im elektrischen Widerstand von *Ge* aus Analogiebetrachtungen über die anderen Elemente der 4. Spalte des periodischen Systems, den sog. Halbleitern wie *Si*, *Ti* und *Zr*, folgendermaßen zu erklären:

Nach Gudden[2]) ist der in bestimmten Temperaturgebieten vorhandene negative Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes durch Grenzschichteffekte zwischen den einzelnen Kristalliten verursacht. Diese Anschauung wird gestützt durch die Untersuchungen von Seemann[3]), v. Arkel und de Boer[4]) und von Schulze[5]) an *Si*, *Ti*, *Zr*, *Th* usw. Je nach Größe und Zahl der Kristallite werden verschiedene Widerstandstemperaturkurven erhalten, und zwar in dem Sinne, daß bei zunehmender Annäherung an den Einkristallzustand das Widerstandsminimum immer mehr verschwindet. Der Einkristall endlich zeigt vollkommen metallisches Verhalten (positiven Temperaturkoeffizienten). Während bei *Si* und *Ti* durch Widerstandsmessung an großen Kristalliten bzw. Einkristallen das Fehlen einer allotropen Umwandlung nachgewiesen werden konnte [bei *Si* auch durch röntgenographische Untersuchung bei 900° C[6])], existiert *Zr* in zwei allotropen Modifikationen, die sich aus der Widerstandstemperaturkurve durch Hysteresiserscheinungen bemerkbar machen[7]) und durch röntgenographische Untersuchungen nachgewiesen werden konnten[8]). Auf diese Weise konnte das bei *Zr* verbleibende Widerstandsminimum befriedigend erklärt werden. Bei *Ge* dagegen wird man nach diesen Betrachtungen zweifellos bei Widerstandsmessung an grobkristallinem Material und an Einkristallen kein Minimum mehr auffinden können.

1) B. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. **58**, 195, 1923.
2) W. Gudden, Erg. d. exakt. Naturwiss. **3**, 141, 1924.
3) H. J. Seemann, Zeitschr. f. Phys. **61**, 576, 1930.
4) A. E. v. Arkel und H. J. de Boer u. a.: vgl. A. Schulze, Zeitschr. f. Metallk. **20**, 282, 1928.
5) A. Schulze, Zeitschr f. Metallk. **23**, 261, 1931.
6) H. Becker, Zeitschr. f. Phys. **40**, 37, 1926.
7) C. Zwikker, Physica **6**, 361, 1926.
8) W. G. Burgers, Physica **1**, 561, 1934.

b) Tiefe Temperaturen.

Die Abb. 5 gibt den Verlauf der spezifischen Wärme von *Ge* im Temperaturgebiet zwischen 0° abs. und 200° abs. nach Messungen von Christescu und Simon wieder. Bei etwa

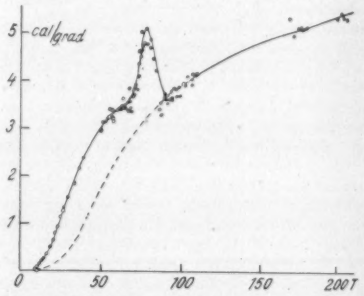

Abb. 5. Temperaturverlauf der spezifischen Wärme (nach Christescu und Simon).

75° abs. tritt eine beträchtliche Anomalie auf, deren Energieinhalt 83 cal beträgt, vorausgesetzt, daß der gestrichelt gezeichnete Verlauf richtig extrapoliert. Die Anomalie befolgt nun weder eine reine Schottkysche Umwandlungsfunktion, noch eine solche des sog. Ammoniumchloridtypus[1]).

Bekanntlich versuchte die Schottkysche Umwandlungsfunktion dem Umstand Rechnung zu tragen, daß der Abfall der spezifischen Wärme des *Li*, *Na*, *K*, Diamant und des grauen *Sn* nach tiefen Temperaturen zu trotz ihrer regulären Kristallstruktur nicht einer Debye-Funktion folgt. Nach Simon soll sich der Debye-Funktion der spezifischen Wärme ein thermisch erregter Quantensprung überlagern, wodurch ein anomaler Anstieg verursacht wird, der nach Überschreiten eines Maximums bei hohen Temperaturen wieder zu Null wird. Vor kurzem konnte nun Pankow[2]) durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Röntgeninterferenzintensitäten an *Li* zeigen, daß für eine von Simon angegebene Schottky-Umwandlung keine Möglichkeit besteht, da nahezu die gesamte zugeführte Wärmemenge in Schwingungsenergie umgesetzt wird. Eine reine Gitterstrukturbestimmung, wie sie hier durchgeführt ist, kann die Frage nach der Ursache der Anomalie der spezifischen Wärme bei *Ge* nur insoweit klären, als eine

1) F. Simon, Erg. d. exakt. Naturwiss. **9**, 253 ff., 1930.
2) G. Pankow, Helv. Phys. Acta **9**, 87, 1936.

Gitterumwandlung nicht dafür verantwortlich gemacht werden kann. Dadurch würde die Möglichkeit der Existenz eines thermisch erregten Quantensprunges bei *Ge* in den Vordergrund rücken. Nun macht es aber der Temperaturverlauf der Anomalie unwahrscheinlich, daß es sich um eine Schottky-Umwandlung handelt; man könnte dies höchstens dann annehmen, wenn man nach Simon und Christescu gleichzeitig eine überlagerte Umwandlung vom Ammoniumchloridtypus hinzunimmt. Daß dies nicht der Fall ist, erhellt aus folgender Betrachtung:

Die Anomalie der spezifischen Wärme von NH_4Cl verläuft analog zu NH_4Br und NH_4J[1]). Nun ist beim NH_4Br die Anomalie der spezifischen Wärme von einer geringen Gitteränderung vom kubischen in ein tetragonales Gitter begleitet[2]), was für die homologen Substanzen NH_4Cl und NH_4J angenommen werden kann. Eine derartige Gitteränderung konnte aber bei den vorliegenden Versuchen an *Ge* nicht gefunden werden. Denn würde z. B. das Gitter nicht mehr streng kubisch sein, beispielsweise ein Achsenverhältnis c/a besitzen, das sich vom Werte 1 nur um wenige Promille unterscheidet, so müßten die Interferenzen eine einem tetragonalen Gitter entsprechende Aufspaltung aufweisen[3]). Von einer derartigen Aufspaltung ist aber auf dem bei 20° abs. aufgenommenen Diagramm nichts zu bemerken. Wahrscheinlich handelt es sich bei *Ge* um eine Umwandlung höherer Art im Sinne von Justi und v. Laue[4]), wie sie Justi und Nitka[5]) bei H_2S ebenfalls durch eine röntgenographische Untersuchung bei tiefen Temperaturen gefunden haben.

Zusammenfassung.

Debye-Scherrer-Diagramme von Germanium bei Temperaturen zwischen 20° abs. und 1110° abs. zeigen, daß in dem ganzen Temperaturbereich keine allotrope Umwandlung eintritt. Dieses Fehlen einer Umwandlung wird im Zusammenhang mit dem anomalen Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit und der spezifischen Wärme diskutiert.

1) F. Simon, Cl. v. Simson und M. Ruhemann, Zeitschr. f. phys. Chem. **129**, 339, 1927.
2) J. Weigle und H. Saini, Helv. Phys. Acta **9**, 515, 1936.
3) Vgl. E. Justi und H. Nitka, Physik. Zeitschr. **38**, 514, 1937.
4) E. Justi und M. v. Laue, Physik. Zeitschr. **35**, 945, 1934.
5) E. Justi und H. Nitka, Physik. Zeitschr. **37**, 435, 1936.

Berlin-Charlottenburg, im August 1937.

(Eingegangen 12. September 1937.)

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Silizium.

Von F. Hoffmann und A. Schulze.

Mit Tafel VIII.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Schmelzpunktsbestimmungen an Silizium finden sich bereits in Arbeiten, die zur Untersuchung der Zustandsdiagramme von Siliziumlegierungen unternommen sind. So gibt S. Tamaru[1]) an, daß käufliches Silizium mit einem Reingehalt von 92,48 Proz. (Verunreinigung: 6,08 Proz. *Fe* und 1,74 Proz. *Al*) bei 1383° C schmilzt. Wenn es gereinigt wird, so daß der Eisen- und Aluminiumgehalt nur noch je 0,4 Proz. beträgt, liegt der Schmelzpunkt zwischen 1413° und 1417°. E. Rudolfi[2]) findet für ein 98,12prozentiges Silizium die Schmelztemperatur bei 1404°, und R. S. Williams[3]) für Silizium mit einem Reingehalt von 98,07 Proz. (Verunreinigung: 0,05 Proz. *Fe*, 0,93 Proz. *Al*, 1,27 Proz. $C + SiO_2$) bei 1414° C. Von einigen Autoren wird der Siliziumschmelzpunkt sogar bei etwa 1420° und 1430° C angegeben[4]).

Man sieht daraus, daß die Beobachtungen verhältnismäßig stark voneinander abweichen, was wohl vor allem auf die Verschiedenheit des zur Verfügung stehenden Werkstoffes zurückzuführen ist. Von Interesse war es deshalb, Schmelzpunktsuntersuchungen an einem sehr reinen Silizium durchzuführen. Dies war möglich, seitdem N. P. Tucker[5]) im National Physical Laboratory in Teddington bei London ein solches mit einem Reinheitsgrad von 99,89 Proz. hergestellt hat. Es enthält an Verunreinigungen:

Fe: 0,047 Proz.
Al: 0,012 Proz.
Ca: 0,035 Proz.
unlösliche Bestandteile: 0,016 Proz.

Dieses Silizium, das der Reichsanstalt in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden ist, dürfte wohl den höchsten Reinheitsgrad besitzen, den man bisher erreicht hat.

An diesem Werkstoff sind daher Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen, über die

1) S. Tamaru, Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 40, 1909.
2) E. Rudolfi, Zeitsch. f. anorg. Chem. **53**, 216, 1907.
3) R. S. Williams, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 1, 1907.
4) W. Guertler, Metalltechn. Kalender. Berlin 1925, S. 3.
5) N. P. Tucker, Journ. of the Iron and Steel Inst. **115**, 412, 1927.

im folgenden berichtet ist. Gleichzeitig wurde noch ein handelsübliches Silizium untersucht, das von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof, bezogen war, und das mit einem Reingehalt von 98 Proz. (Verunreinigung: 1 Proz. *Fe* und 1 Proz. *O* u. a.) etwa demselben Reinheitsgrad entspricht, wie die Proben, an denen die oben mitgeteilten Untersuchungen vorgenommen worden sind.

Die Schmelzpunkte dieser beiden Siliziumsorten[1]) wurden zunächst auf thermoelektrischem Wege bestimmt. Jedoch ist die heute gültige Temperaturskala oberhalb des Goldschmelzpunktes (1063°) durch die Gesetze der schwarzen Strahlung festgelegt. Die quadratische Beziehung zwischen der Thermokraft eines normalen Platin-Platinrhodium-Elementes und der Temperatur, die bis zum Goldschmelzpunkt die Temperaturskala genau wiedergibt, versagt oberhalb dieses Punktes. Für die Fortsetzung darüber hinaus ist für die Normalthermoelemente die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur auf Grund optischer Beobachtungen und Messungen beim Gold- und Palladiumschmelzpunkt (1553°) ermittelt worden. An diese Normale wurde dann das für die Schmelzpunktsbestimmungen benutzte Gebrauchsthermoelement angeschlossen. Dieser indirekte Anschluß an die optische Temperaturskala hat seine Mängel. Sicherer wäre es schon, wenn das Gebrauchsthermoelement durch optische Messungen an dem Meßpunkt selbst an die Skala angeschlossen würde, oder besser, wenn die Schmelzpunktsbestimmung unmittelbar auf optisch-pyrometrischem Wege durchgeführt würde. Dies wurde dann auch zur Kontrolle der auf thermoelektrischem Wege erhaltenen Ergebnisse ergänzend getan.

I. Bestimmung des Schmelzpunktes auf thermoelektrischem Wege.

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt wurden nach der Tiegelmethode ermittelt. Als Tiegelmaterial diente undurchsichtiger, doppelt geschmolzener Quarz (als „Vitreosil" bezeichnet) von der Berliner Quarzschmelze G. m. b. H., der in dem Temperaturgebiet um 1400° C gerade noch verwendet werden kann. Ein mit etwa 100 g Silizium gefülltes Quarzrohr, dessen Länge 6 cm und dessen lichte Weite 3 cm betrug, wurde in ein zweites Rohr aus demselben Werkstoff hineingesetzt. Dieses Außenrohr mit einer Länge von etwa 20 cm und lichter Weite von 4 cm war oben durch einen Messingkopf mit Wasserkühlung dicht abgeschlossen (vgl. Abb. 1). Drei Durchführungen waren angebracht, die für das Schutzrohr *Th* des Thermoelements sowie für die Zu- und Ableitung des über dem Silizium befindlichen Gases dienten. In der Mitte des Messingkopfes befand sich ein durch ein kleines Glasfenster abgedecktes Schauloch. Die gesamte in Abb. 1 dargestellte Anordnung war in einen Platinschmelzofen eingebaut.

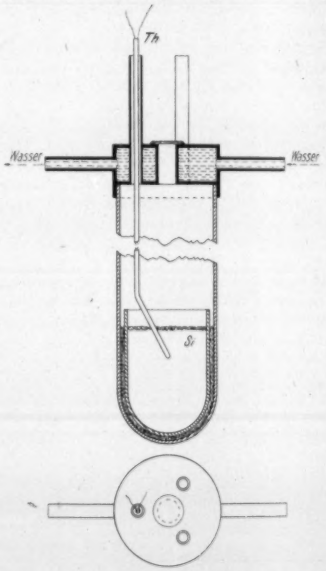

Abb. 1. Versuchsanordnung für die thermoelektrischen Messungen.

Da als indifferente Gase über Silizium weder Stickstoff noch Wasserstoff in Frage kommen, wurde Argon[1]), das zwecks Reinigung von Stickstoff über Kalzium von etwa 400° C geleitet wurde, unter Atmosphärendruck verwendet.

Als Thermoelement diente ein Le Chateliersches Element, das sich ebenfalls in einem Schutzrohr aus undurchsichtigem Quarz befand. Dieser konnte für das Thermoelement ohne Bedenken verwendet werden, da — wie besondere Versuche ergaben — dieser Werkstoff für Silizium bis 1450° C undurchlässig war. Die Thermokräfte

1) An diesen war unter anderm auch das elektrische Verhalten des Silizium untersucht worden; vgl. A. Schulze, Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 443, 1930.

1) Für die kostenlose Überlassung des Argon sind wir der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG. in Höllriegelskreuth bei München zu Dank verpflichtet.

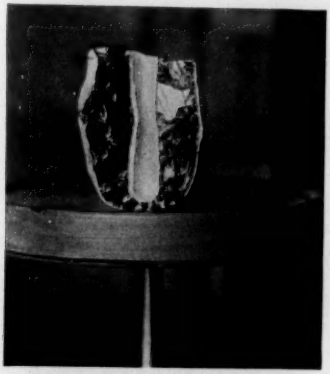

Abb. 3a.

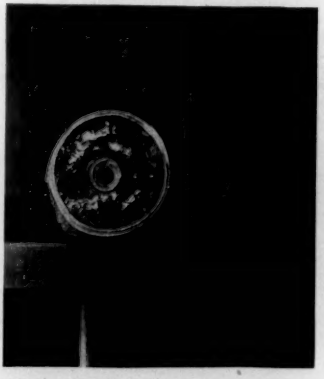

Abb. 3b.

Zwei Silizium-Schmelztiegel mit Hohlraumstrahler nach dem Versuch.
a) von der Seite gesehen (durchgebrochen),
b) von oben gesehen.

wurden bei der Bestimmung der Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurven mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat gemessen.

Die Schmelzpunktstemperaturen sind sowohl aus den Erhitzungskurven wie aus den Abkühlungskurven ermittelt; in beiden Fällen treten stets deutliche Haltepunkte auf. In der folgenden Zahlentafel I sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Zahlentafel I.

Schmelzpunkte verschiedener Siliziumsorten.

Werkstoff	Schmelztemperatur in °C aus		Endgültiger Wert in °C
	Erhitzungskurven	Abkühlungskurven	
98proz. *Si*	1409	—	
	1412	1408	
	1411	1407	
Mittel:	1411	1408	1409
99,89proz. *Si*	1411	1411	
	1412	—	
	—	1411	
Mittel:	1412	1411	1411

Die Genauigkeit des Mittelwertes wird auf etwa $\pm 2°$ geschätzt. Die hier an 98prozentigem Silizium ermittelten Schmelzpunktstemperaturen stehen mit den entsprechenden anderer Autoren (siehe oben) in leidlicher Übereinstimmung.

Aus unseren Beobachtungen ersieht man, daß der Schmelzpunkt des reinen Siliziums nur wenig höher gefunden ist als der des 98prozentigen Siliziums.

II. Bestimmung des Schmelzpunktes auf optisch-pyrometrischem Wege.

Für die direkte optische Bestimmung des Siliziumschmelzpunktes wurde folgende Anordnung getroffen: Der in einem längeren evakuierbaren Rohre befindliche Schmelztiegel war mit einem Deckel versehen, in dem ein oben offenes Röhrchen befestigt war, das fast bis auf den Boden des Tiegels reichte und so etwa bis zur Hälfte von dem geschmolzenen Metall umgeben wurde. Die aus diesem „Hohlraumstrahler" austretende Strahlung wurde mit einem optischen Pyrometer in regelmäßigen Zeitabständen gemessen, wobei mit dem Instrument über ein total reflektierendes Prisma und durch die das Außenrohr oben abschließende Glasplatte hindurch der Boden des eintauchenden Röhrchens anvisiert wurde. Diese an sich einfache Methode zeigte jedoch bei der praktischen Durchführung in vorliegendem Falle ganz außerordentliche Schwierigkeiten. Erstens trat schon unterhalb des Schmelzpunktes eine starke Erweichung des Quarzglases ein, die eine Deformation des daraus hergestellten Tiegels und vor allem des für die optischen Beobachtungen nötigen, in das flüssige Metall tauchenden Hohlraumstrahlers zur Folge hatte. Zweitens begann das Siliziummetall beim Schmelzpunkt außerordentlich stark zu verdampfen, so daß der Raum oberhalb des Tiegels mit Nebeln erfüllt und auf der für die optische Beobachtung angebrachten durchsichtigen Verschlußplatte ein Beschlag gebildet wurde, der in kurzer Zeit die Durchlässigkeit stark herabsetzte. Beide Schwierigkeiten erwiesen sich als sehr hartnäckig, doch gelang es schließlich, eine Anordnung zu finden, die eine einwandfreie Beobachtung ermöglichte. Der Weg dahin soll nicht geschildert werden; nur über einen der älteren Versuche sei kurz berichtet, weil er für das Verhalten des Metalls beim Schmelzpunkt aufschlußreich ist.

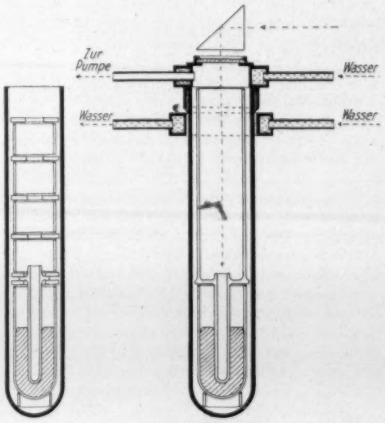

Abb. 2a. Abb. 2b.

Versuchsanordnung für die optisch-pyrometrischen Messungen.

Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 2a. In einem zylindrischen Quarzrohr befand sich unten, gestützt auf einen ringförmigen Untersatz, der Quarztiegel mit dem Schmelzmetall. (Höhe des Quarztiegels 10 cm, lichte Weite 3,5 cm; Gewicht des Siliziums etwa 100 g.) Der eintauchende zylindrische Hohlraumkörper, ebenfalls aus Quarz, trug oben eine angeschmolzene Scheibe, die zwischen zwei Deckelplatten lag, so daß er in seiner Lage möglichst unverändert festgehalten wurde. Auf den Deckelplatten lagen im Wechsel vier Ringe und Dia-

phragmen aus Quarz, die als Wärmeschutz dienten und dadurch, daß sie die Deckelplatte belasteten, ihrem Auftrieb entgegenwirkten. Am oberen Ende war das Quarzrohr mit einem wassergekühlten Kopf verschlossen, in den die Glasplatte für die optischen Beobachtungen eingekittet war (siehe Abb. 2b). Durch ein Gaszuleitungsrohr konnte das Innere evakuiert oder mit Gas gefüllt werden.

Ein Versuch, den Schmelzpunkt zu beobachten, während mit einer Quecksilberpumpe im Innern dauernd ein Vakuum aufrechterhalten wurde, schlug fehl. Noch ehe ein Haltepunkt beobachtet werden konnte, wurde das flüssige Metall bis über das obere Diaphragma emporgeschleudert, und das Glas am Schauloch durch kondensierte Dämpfe stark getrübt. Da das Metall bei dem langsamen Anheizen unter ständigem Evakuieren sicher gut entgast war, muß angenommen werden, daß beim Silizium Schmelzpunkt und Siedepunkt sehr nahe zusammenfallen, was mit den vorhandenen Angaben über den Dampfdruck wohl vereinbar ist. Nach O. Ruff und M. Konschak[1]) liegt der aus der Dampfdruckkurve bestimmte normale Siedepunkt des Siliziums bei 2390° C; die bis etwa 1900° C abwärts gemessene Abhängigkeit vom Druck ist aber so groß, daß bei 1 mm Druck der Siedepunkt bereits auf 1687° C gesunken sein müßte. Berücksichtigt man die Unsicherheit einer so weitgehenden Extrapolation, so ist die Möglichkeit, daß bei den von uns erreichten niedrigen Drucken Schmelz- und Siedepunkt nahe zusammenfallen, durchaus gegeben. Der Versuch lehrte jedenfalls, daß ein Evakuieren des Gefäßes während des Schmelzens nicht angängig ist, und zwar nicht allein wegen des heftigen Verdampfens des Siliziums, sondern auch deswegen, weil das Quarzrohr so weich wurde, daß es dem äußeren Druck nicht standhielt und vollständig zusammengequetscht wurde.

Bei allen folgenden Versuchen wurde deshalb an Stelle des äußeren Quarzrohres ein solches aus *K*-Masse der Staatlichen Porzellanmanufaktur (Berlin) benutzt und in dem Schmelzraum eine Atmosphäre von Argon bei normalem Druck aufrechterhalten. Das Schmelzen erfolgte nunmehr zufriedenstellend, aber die Trübung der Verschlußplatte am Schauloch infolge der kondensierenden Siliziumdämpfe war noch immer so stark, daß die optische Beobachtung dadurch stark beeinträchtigt war.

Die restlose Beseitigung dieses Mangels wurde durch die in Abb. 2b dargestellte Versuchsanordnung erreicht. In dem äußeren Rohr aus *K*-Masse befand sich, genau wie zuvor auf einem Quarzring ruhend, der Schmelztiegel aus Quarz. Der aus einem zylindrischen Quarzröhrchen bestehende Tauchkörper war mit der Deckelplatte fest verschmolzen und diese wiederum mit einem bis zum Kopf reichenden Quarzrohr, dessen äußerer Durchmesser nur wenig kleiner war als die lichte Weite des äußeren Rohres. Die Siliziumdämpfe mußten so in dem engen Zwischenraum zwischen beiden Rohren bis zu der durch die Wasserspülung im Kopfe stark gekühlten Wandung emporsteigen, wo auch die letzten Reste kondensiert wurden. Der ganze innere Raum vom Boden des Tauchkörpers bis zur Glasplatte am Schauloch mußte jetzt von Metalldämpfen freibleiben. Tatsächlich ließ sich auch jetzt nach dem Schmelzen keine Trübung der Glasplatte mehr nachweisen.

Die einzige Schwierigkeit, die nun noch blieb und auch nicht behoben werden konnte, war die starke Erweichung des Quarzes. Wie die beiden Photogramme (siehe Abb. 3a und 3b, Tafel VIII) zeigen, beult sich die Tiegelwand allmählich auf und bekommt Risse, durch die das geschmolzene Silizium hindurchsickert, während das Tauchröhrchen regelmäßig zusammengequetscht wird, so daß die Beobachtung im allgemeinen schon nach wenigen Schmelz- und Erstarrungspunkten abgebrochen werden muß. Wie uns das National Physical Laboratory in Teddington freundlichst mitteilte, soll ein aus pulverförmigem SiO_2 nach keramischen Methoden hergestelltes Material wesentlich besser sein. Wir haben Versuche nach dieser Richtung hin nicht gemacht, weil wir nach den thermoelektrischen Messungen die Brauchbarkeit des geschmolzenen Quarzes zur Bestimmung des Siliziumschmelzpunktes für erwiesen hielten. Warum das später aus derselben Quelle bezogene Material soviel weniger widerstandsfähig war, konnte nicht geklärt werden.

Das benutzte Glühfadenpyrometer war fundamental bis 1200° C geeicht, indem die Stromstärken der Glühlampe vorm schwarzen Körper beim Goldschmelzpunkt unmittelbar und bei einer Reihe anderer Temperaturen mit Hilfe rotierender Sektoren bestimmt waren. Die wirksame Wellenlänge des Rotfilters war genau bekannt. Für die Messung des Schmelzpunktes wurde ein Rauchglas benutzt, dessen Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Farbtemperatur sorgfältig bestimmt war. Die pyrometrische Einstellung mit diesem Rauchglas lag bei etwa 1140° C. Die Durchlässigkeit des total reflektierenden Prismas und der Verschlußplatte des Rohres wurde wiederholt nachgemessen, besonders auch um den Einfluß von Trübungen durch Metallniederschläge auszuschließen. Die optischen Einstellungen wurden in halbminütigem

1) O. Ruff und M. Konschak, Zeitschr. f. Elektrochem. **32**, 515, 1926.

Abstande vorgenommen und die eingestellten Stromstärken an einem Milliamperemeter abgelesen, das unmittelbar nach jeder Meßreihe an dem Haltepunkte mit dem Kompensator geeicht wurde.

Um ein Urteil über die Schwärze des Hohlraumstrahlers zu bekommen, wurde außer mit dem Rotfilter auch noch mit einem Grünfilter beobachtet. Zur Kontrolle der ganzen optischen Meßanordnung wurde zum Schluß das Pyrometer mit Rauchglas, Reflexionsprisma und Glasscheibe in genau der gleichen Anordnung wie bei den Schmelzpunktsbeobachtungen vor einen schwarzen Körper gesetzt und dort noch einmal bei der gleichen pyrometrischen Einstellung mit Rot- und Grünfilter beobachtet und die zugehörige Temperatur des schwarzen Körpers optisch-pyrometrisch bestimmt.

Die letzten einwandfreien Beobachtungen des Schmelzpunktes des reinen Siliziums ergaben folgende Werte:

	Aus Erhitzungskurven	Aus Abkühlungskurven
Rot	—	1408° C
	1409° C	1410
	1410	1409
Grün	1411	1411
	1411	1411
Mittel:	1410° C	1410° C

Die im Grün gemessenen Werte liegen ein wenig höher als die im Rot. Es erschien deshalb wünschenswert, zu versuchen, die Schwärze des Hohlraumes noch zu verbessern. Zu diesem Zwecke wurde in das Quarzröhrchen ein unten geschlossenes dünnwandiges, von dünner Platinfolie umkleidetes Kohleröhrchen eingesetzt, das vom Boden bis etwa zur halben Höhe reichte. Die Beobachtungen mit diesem Hohlraume ergaben folgende Schmelzpunkte:

	Aus Erhitzungskurven	Aus Abkühlungskurven
Rot	1409° C	1409° C
Grün	1408	1410
Mittel:	1409° C	1409° C

Ein Unterschied zwischen Rot und Grün ist hier nicht mehr zu bemerken. Da auch die absoluten Beträge mit den vorigen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen, wird man den vorher beobachteten Unterschied nicht auf mangelnde Schwärze, sondern auf zufällige Fehler zurückzuführen haben. Es erscheint deshalb berechtigt, das Gesamtmittel aus allen Beobachtungen zu nehmen. Dies ergibt für den Schmelzpunkt des reinen Siliziums:

$$t = 1410° \text{C},$$

wobei die Genauigkeit ebenfalls auf $\pm 2°$ zu schätzen ist. Der so in der optischen Skala direkt gewonnene Wert ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem auf thermoelektrischem Wege ermittelten.

Zusammenfassung.

Von reinem Silizium (99,89prozentig) wurde der Schmelzpunkt sowohl auf thermoelektrischem als auch auf optisch-pyrometrischem Wege bestimmt und bei 1410° C gefunden, wobei die Genauigkeit auf $\pm 2°$ geschätzt ist.

Der Schmelzpunkt von Handelssilizium (98prozentig) liegt nach den thermoelektrischen Messungen um etwa 2° tiefer.

Berlin-Charlottenburg, im September 1937.

(Eingegangen 7. Oktober 1937.)

Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilber-Gelatineemulsionen verschiedener Korngröße.

III. Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Schichten ohne Nitrit.

Von Walter Meidinger.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Im vorliegenden III. Teil werden Messungen über das photolytisch gebildete Silber an Versuchsschichten [vgl. Teil I[1]], welche im Gegensatz zu denen im II. Teil[2]) kein NO_2' enthalten, mitgeteilt. Weiter werden die bisher vorliegenden Ergebnisse, vor allem auch die des II. Teils, näher diskutiert. — Die zur Anwendung gekommenen Arbeitsmethoden sind bereits im II. Teil beschrieben.

I. Photolytisch gebildete *Ag*-Mengen, gemessen an V_2-, V_{15}-, V_{95}-, $V_{63\,h}$- und Agfa-DD-Schichten.

In den folgenden Zahlentafeln I–IV (mit Abb. 1–9) sind die Messungsergebnisse für die erwähnten Versuchsemulsionen [in unbehandeltem und gewässertem[3]) Zustand] zusammengefaßt. Die Anordnung der Zahlentafeln mit Ausnahme der Zahlentafel IV ist die gleiche wie in den Zahlentafeln des II. Teils.

Die Zahlentafel IV enthält Messungen, bei denen die Belichtungen mit der ungefilterten

1) Physik. Zeitschr. **38**, 564, 1937.
2) Physik. Zeitschr. **38**, 734, 1937.
3) 15 Minuten in H_2O destilliert.

Zahlentafel I.

Photolytisch gebildete Ag-Mengen, gemessen an V_2-Schichten. — $\lambda = 436\,m\mu$.

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere H.-K.	$h\nu$ (10^{17}) eingestrahlt	$Ag\ 10^{-4}$ mg · cm^{-2}					Gesamt-Ag-Atome 10^{15}	Lichtausbeute
			Gefundene Ag-Mengen	Gesamtsilber menge korrigiert	Innensilberkorrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.		
			a) Unbehandelte Schichten. — V_2/I.						
30	$0{,}18_2$	0,65	1,69 1,54	1,19	1,04	0,15	13	0,61	$0{,}94 \cdot 10^{-2}$
120	$0{,}19_0$	2,74	2,94 1,93	2,44	1,43	1,01	41	1,37	$0{,}50 \cdot 10^{-2}$
120	$0{,}18_8$	2,71	2,77 2,02	2,27	1,52	0,75	33	1,27	$0{,}47 \cdot 10^{-2}$
142	$0{,}17_7$	3,02	2,81 2,11	2,31	1,61	0,70	30	1,30	$0{,}43 \cdot 10^{-2}$
242	$0{,}20_0$	5,80	3,58 2,54	3,08	2,04	1,04	33	1,75	$0{,}30 \cdot 10^{-2}$
252	$0{,}19_0$	5,75	3,88 2,94	3,38	2,44	0,94	28	1,89	$0{,}33 \cdot 10^{-2}$
480	$0{,}19_0$	10,95	5,28 3,38	4,78	2,88	1,90	40	2,68	$0{,}24 \cdot 10^{-2}$
480	$0{,}19_0$	10,95	6,30 4,37	5,80	3,87	1,93	33	3,25	$0{,}30 \cdot 10^{-2}$
			V_2/III.						
30	$0{,}17_8$	0,64	1,55 1,32	1,05	0,82	0,23	22	0,59	$0{,}92 \cdot 10^{-2}$
63	$0{,}17_5$	1,32	1,55 0,88	1,05	0,38	0,67	63 (?)	0,59	$0{,}45 \cdot 10^{-2}$
120	$0{,}17_3$	2,49	2,98 2,48	2,48	1,98	0,50	20	1,39	$0{,}56 \cdot 10^{-2}$
245	$0{,}17_6$	5,06	3,20 2,65	2,70	2,15	0,55	20	1,51	$0{,}30 \cdot 10^{-2}$
487	$0{,}17_7$	10,4	6,06 4,19	5,56	3,69	1,87	34	3,12	$0{,}30 \cdot 10^{-2}$
			b) Gewässerte Schichten. — V_2/III.						
30	$0{,}17_9$	0,64	1,77 1,50	1,27	1,00	0,27	21	1,71	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
63	$0{,}16_3$	1,23	2,10 1,77	1,71	1,27	0,44	27	0,96	$0{,}78 \cdot 10^{-2}$
120	$0{,}16_9$	2,44	3,59 1,32	3,09	(0,82)	2,27	74	1,73	$0{,}71 \cdot 10^{-2}$
129	$0{,}15_5$	2,40	3,98 3,20	3,48	2,70	0,78	22	1,95	$0{,}81 \cdot 10^{-2}$
131	$0{,}16_2$	2,54	3,20 2,42	2,70	1,92	0,88	33	1,51	$0{,}60 \cdot 10^{-2}$
228	$0{,}16_2$	4,43	6,07 3,98	5,57	2,48	2,09	38	3,12	$0{,}71 \cdot 10^{-2}$
262	$0{,}17_6$	5,55	5,36 3,86	4,80	3,36	1,44	30	2,69	$0{,}49 \cdot 10^{-2}$
425	$0{,}15_2$	7,75	6,61 5,40	6,11	4,90	1,21	20	3,42	$0{,}44 \cdot 10^{-2}$
			V_2/IV.						
138	$0{,}18_6$	3,08	4,02 2,75	3,52	2,25	1,27	36	1,97	$0{,}64 \cdot 10^{-2}$
152	$0{,}17_8$	3,24	4,48 3,15	3,98	2,65	1,33	34	2,23	$0{,}69 \cdot 10^{-2}$
257	$0{,}17_2$	5,30	5,18 3,24	4,68	2,74	1,94	42	2,62	$0{,}50 \cdot 10^{-2}$
355	$0{,}18_8$	8,00	7,03 4,67	6,53	4,17	2,36	36	3,66	$0{,}46 \cdot 10^{-2}$
480	$0{,}17_7$	10,2	7,30 5,70	6,80	5,20	1,60	23	3,81	$0{,}37 \cdot 10^{-2}$
490	$0{,}17_6$	10,4	7,23 4,12	6,73	3,62	3,11	46	3,77	$0{,}36 \cdot 10^{-2}$

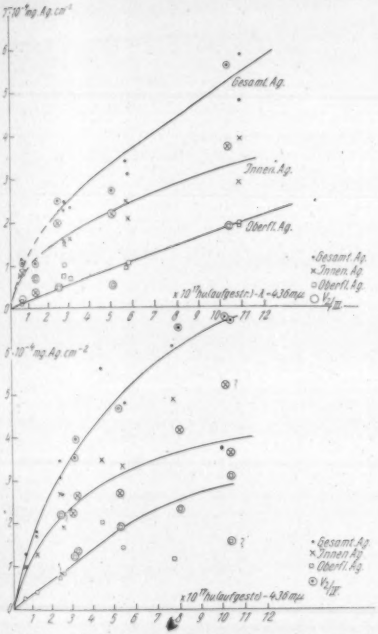

Abb. 1–2. Photolytisch gebildete Silbermengen für unbehandelte (Abb. 1) und gewässerte (Abb. 2) V_2-Schichten (vgl. Tafel I).

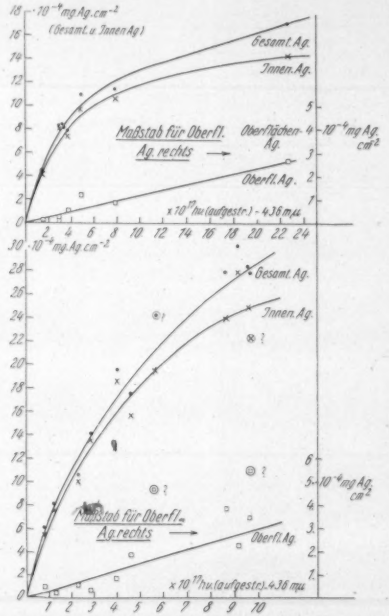

Abb. 3–4. Photolytisch gebildete Silbermengen für unbehandelte (Abb. 3) und gewässerte (Abb. 2) V_{15}-Schichten (vgl. Tafel II).

Zahlentafel II.

Photolytisch gebildete Ag-Mengen, gemessen an V_{15}-Schichten. — $\lambda = 436\,m\mu$.

Belichtungsdauer in Minuten	Mittlere H.-K.	$h\nu$ (10^{17}) eingestrahlt	$Ag\ 10^{-4}$ mg · cm^{-2} Gefundene Ag-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.	Gesamt-Ag-Atome 10^{15}	Lichtausbeute
a) Ungewässerte Schichten. — V_{15}/I.									
63	$0{,}18_6$	1,41	4,90 4,78	4,40	4,28	$0{,}1_2$	2,7	$2{,}4_6$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
128	$0{,}18_7$	2,88	8,80 8,50	8,30	8,00	0,30	3,6	$4{,}6_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
132	$0{,}18_1$	2,86	8,92 8,80	$8{,}4_2$	8,30	0,12	1,4	$4{,}7_2$	$1{,}6_5 \cdot 10^{-2}$
180	$0{,}17_5$	3,77	8,45 7,90	7,95	7,40	0,55	6,9	$4{,}4_3$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
240	$0{,}16_8$	4,84	11,43 10,22	10,9	$9{,}7_2$	1,21	11	$6{,}1_2$	$1{,}2_6 \cdot 10^{-2}$
360	$0{,}18_3$	7,88	12,0 11,1	11,5	10,6	0,9	8,6	$6{,}4_4$	$0{,}8 \cdot 10^{-2}$
1100	$0{,}17_1$	22,6	17,6 14,9	17,1	14,4	2,7	15	$9{,}5_7$	$0{,}4 \cdot 10^{-2}$

(Fortsetzung der Zahlentafel II siehe Seite 908.)

Zahlentafel II (Fortsetzung).

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere H.-K.	$h\nu$ (10^{12}) eingestrahlt	$Ag\ 10^{-4}$ mg · cm^{-2}					Gesamt-Ag-Atome 10^{15}	Lichtausbeute
			Gefundene Ag-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.		
b) Gewässerte Schichten. — V_{15}/V.									
37	0,17$_4$	0,78	6,50 6,00	6,00	5,50	0,50	8,3	3,3$_6$	4,3 · 10^{-2}
65	0,15$_7$	1,22	8,52 8,26	8,0$_2$	7,76	0,26	3,2	4,5$_0$	3,7 · 10^{-2}
118	0,16$_2$	2,29	11,1 10,5	10,6	10,0	0,6	5,7	5,9$_2$	2,6 · 10^{-2}
138	0,17$_2$	2,84	14,6 14,2	14,1	13,7	0,4	2,8	7,9	2,8 · 10^{-2}
210	0,15$_8$	3,98	20,0 19,1	19,5	18,6	0,9	4,6	10,9	2,7 · 10^{-2}
234	0,16$_3$	4,58	18,0 16,1	17,5	15,6	1,9	10,8	9,8	2,1 · 10^{-2}
300	0,15$_8$	5,70	24,7 20,0	24,2	19,5	4,7	19	13,6	2,4 · 10^{-2}
430	0,16$_7$	8,60	28,4 24,5	27,9	24,0	3,9	14	15,6	1,8 · 10^{-2}
500	0,15$_3$	9,15	30,7 28,4	30,2	27,9	2,3	8	16,9	1,8$_5$ · 10^{-2}
530	0,15$_0$	9,60	28,9 25,4	28,4	24,9	3,5	8	15,9	1,6$_5$ · 10^{-2}
525	0,15$_4$	9,70	28,9 23,3	28,4	22,8	5,6	20	15,7	1,6$_3$ · 10^{-2}

Zahlentafel III.

Photolytisch gebildete Ag-Mengen, gemessen an V_{95}-Schichten. — $\lambda = 436\,m\mu$.

a) Ungewässerte Schichten. — V_{95}/I.									
65	0,18$_4$	1,4$_4$	19,4 19,0	18,9	18,5	0,4	2,1	10,6	7,4 · 10^{-2}
120	0,18$_5$	2,7	26,3 27,5	25,8	27,0	(− 1,2)	—	14,5	5,4 · 10^{-2}
128	0,18$_0$	2,8$_9$	33,8 32,0	33,3	31,5	1,8	5,4	18,7	6,6 · 10^{-2}
128	0,18$_5$	2,8$_8$	30,0 30,5	29,5	30,0	(− 0,5)	—	16,5	5,8 · 10^{-2}
135	0,17$_1$	2,8	27,7 26,4	27,2	25,9	1,3	4,8	15,2	5,4 · 10^{-2}
240	0,17$_5$	5,0	42,9 41,2	42,4	40,7	1,7	4,0	23,8	4,8 · 10^{-2}
240	0,17$_5$	5,0	43,2 42,1	42,7	41,6	1,1	2,7	23,9	4,8 · 10^{-2}
480	0,18	10,3	51,0 52,8	50,5	52,3	(− 1,8)	—	28,3	2,7 · 10^{-2}
480	0,18	10,3	47,6 47,0	47,1	46,5	0,6	1,3	26,4	2,6 · 10^{-2}
b) Gewässerte Schichten. — V_{95}/V.									
20	0,17	0,40	11,2	10,7	—	—	—	6,0	0,15
48	0,17	0,95	24,6	24,1	—	—	—	13,5	0,14
80	0,17	1,60	34,2	33,7	—	—	—	18,9	0,12
160	0,18	3,54	56,0	55,5	—	—	—	31,1	0,09
480	0,17	9,65	86,3	85,8	—	—	—	48,0	0,05

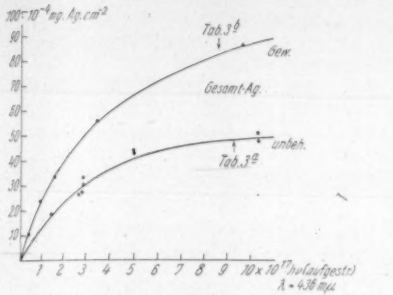

Abb. 5. Photolytisch gebildete Silbermengen für unbehandelte und gewässerte V_{90}-Schichten (vgl. Tafel III a und b).

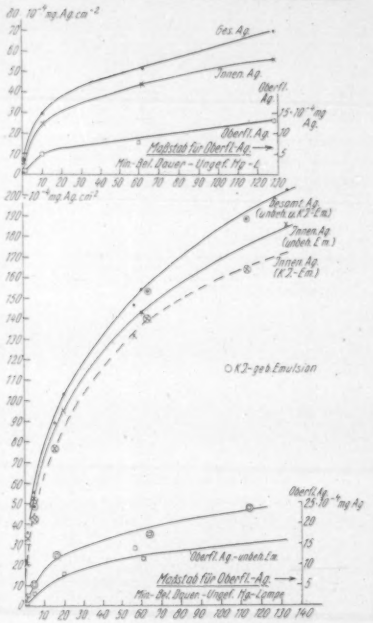

Abb. 6–7 (nebenstehend). Photolytisch gebildete Silbermengen für V_2- und V_{15}-Schichten bei Belichtung mit ungefiltertem *Hg*-Licht (vgl. Tafel IV a–c, S. 910).

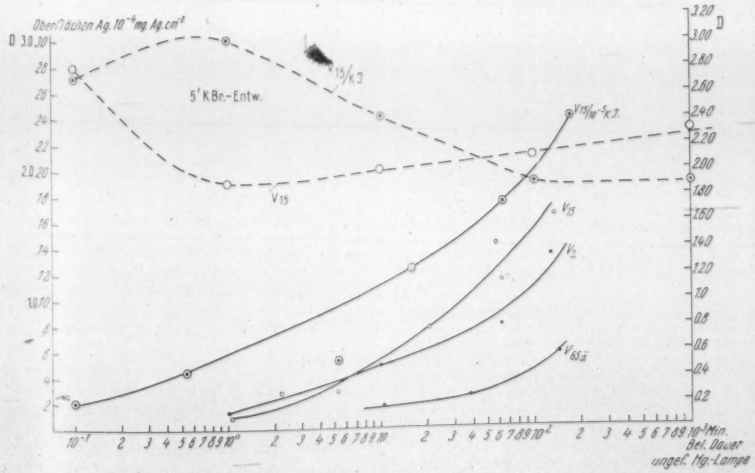

Abb. 8. Photolytisch gebildetes Oberflächensilber für V_{65a}-, V_2-, V_{15}-Schichten bei Belichtung mit ungefiltertem *Hg*-Licht. — Für V_{15} Vergleich von entwickelten Dichten (gestrichelte Kurven) und Oberflächensilbermengen.

Zahlentafel IV.

Photolytisch gebildete *Ag*-Mengen, gemessen an V_2, V_{15}, V_{95}, $V_{65\,a}$ und Agfa-DD-Schichten bei Belichtung mit ungefiltertem *Hg*-Licht.

Die Strahlungsintensität der *Hg*-Lampe wurde bei diesen Versuchen durch Messung der Intensität der Linie 436 mμ kontrolliert. Alle Belichtungszeiten wurden dann auf 40 Skt. Galvanometer-Ausschlag für 436 mμ bezogen (vgl. 3. Spalte der Zahlentafel).

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere I. 436 mμ Skt.	Belichtungsdauer bez. auf 40 Skt.	*Ag* 10^{-4} mg · cm^{-2}				
			Gefundene *Ag*-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.
a) V_2/II. — Gewässerte Schichten.							
1	40	1	7,2 6,2	6,7	5,7	1,0	14,9
10	41	10,2	30,0 25,0	29,5	24,5	5,0	17
60	41	62	52,5 44,5	52,0	44,0	8,0	15,4
114	45	128	70,5 57,0	70,0	56,5	13,5	19,4
b) V_{15}/III. — Gewässerte Schichten.							
1	42	1,0$_5$	22,0 21,0	21,5	20,5	1,0	4,7
2	43	2,2	36,1 33,2	35,6	32,7	2,9	8,2
5	41,5	5,2	56,0 53,0	55,5	52,5	3,0	5,4
18	45	20,1	103,6 95,8	103,1	95,3	7,8	7,6
60	38	57	146,7 132,4	146,2	131,9	14,3	9,8
57	43	61	154,5 143,0	154	142,5	11,5	7,5
123	43,5	134	203,5 187,0	203	186,5	16,5	8,1
c) V_{15}/III. — 15 Min. gebadet in KJ-Lösung 10^{-5}.							
5 sec	45,5	5,7 sec	5,8 3,7	5,3	3,2	2,1	40
30 sec	43	32 sec	16,1 11,6	15,6	11,1	4,5	29
5	43	5,4	48,6 43,3	48,1	42,8	5,3	11
16	40	16	89,5 77,1	89,0	76,6	12,4	14
60	43	64	154,0 136,5	153,5	140,0	17,5	11,4
110	41,5	114	189,0 165,0	188,5	164,5	24,0	12,7
d) V_{95}/V. — Gewässerte Schichten.							
5	46	5,8	93,2 92,0	92,7	91,5	1,2	1,2
10	46	11,5	141,5 138,0	141,0	135,5	3,5	2,5
15	46	17,3	159,6 154,2	159,1	153,7	5,4	3,4
22	46	25,4	176,3 172,1	175,8	171,6	4,2	2,4
28	46	32,8	199,3 194,3	198,8	193,8	5,0	2,5

Zahlentafel IV (Fortsetzung).

Belichtungsdauer in Min.	Mittlere I. 436 mμ Skt.	Belichtungsdauer bez. auf 40 Skt.	$Ag\ 10^{-4}$ mg · cm^{-2}				
			Gefundene *Ag*-Mengen	Gesamtsilbermenge korrigiert	Innensilber korrigiert	Oberflächensilber	Oberflächensilber in Proz.
d) V_{95}/V. — Gewässerte Schichten.							
2,5	45	2,8	40,8 41,9	40,3	41,4	(− 1,1)	—
2,5	46	2,9	38,2 36,3	37,7	35,8	1,9	5
3,0	42	3,2	42,7 43,3	42,2	42,8	(− 0,6)	—
2,5	46	2,9	41,3 40,0	40,8	39,5	1,3	3
28,5	45	32	207,1 204,1	206,6	203,6	3,0	1,5
32	46	28	201,4 196,9	200,9	196,4	4,5	2,2
31	46	27	200,8 193,0	200,3	192,5	7,8	3,8
27	42	28	205,5 200,2	200,5	199,7	5,3	2,6
e) V_{633}/I. — Gewässerte Schichten.							
10	42	10,5	3,8 2,0	3,3	1,5	1,8	56
36	42	38	6,5 3,0	6,0	2,5	3,5	58
135	42	142	10,0 4,1	9,5	3,6	5,9	62
f) Agfa-DD-Film. — Unbehandelt.							
0,17	41,5	0,17$_3$	3,97 3,97	3,47	3,47	0	0
1,67	41,5	1,7$_3$	10,2 9,1	9,7	8,6	(1,1)	(11,3)
5,0	37,5	4,7	14,7 14,5	14,2	14,0	0,2	1,4
16,7	39,7	16,5	18,9 18,7	18,4	18,2	0,2	1,1
16,7	42,2	17,6	20,8 20,8	20,3	20,3	0	0
46	38,0	43,7	28,5 28,1	28,0	27,6	0,4	1,4

Hg-Lampe vorgenommen wurden. Die Überschriften der Zahlentafelspalten lassen hier das zum Verständnis Notwendige erkennen. Weiter sind in dieser Zahlentafel — abweichend von den übrigen Zahlentafeln — die Daten für alle Emulsionen zusammengestellt. Für V_{15} ist eine besondere Meßreihe mit einer in Kaliumjodidlösung gebadeten Schicht, welche der unbehandelten Schicht gegenüber eine Verschiebung des Solarisationseintritts zeigt, ausgeführt worden.

Bei der V_{95}-Emulsion gelang es bei Anwendung der monochromatischen Strahlung ($\lambda = 436$ mμ) nicht mehr, das Oberflächensilber meßbar mit den angewandten Methoden zu erfassen.

Die Verhältnisse liegen hier insofern ungünstig, als bei großen Gesamtsilbermengen sehr kleine Differenzen zu messen sind. Diese Schwierigkeit wäre allein jedoch nicht ausschlaggebend, wenn nicht bei den großen photochemischen Umsätzen — im Gegensatz zu den kleineren bei V_2 und V_{15} — diese selbst sehr schwankten, wohl infolge verschiedener Feuchtigkeit der Schichten usw.

Bei Versuchen mit dem Licht der ungefilterten *Hg*-Lampe konnte jedoch ein Anstieg des Oberflächensilbers (Zahlentafel IV d) ziemlich sicher nachgewiesen werden.

Dies gelang nur durch sorgfältig gleichmäßige Behandlung der Schichten (beim Trocknen, Baden, Verwendung von Plattenpaaren, die hintereinander gegossen waren, also Vermeidung von Paaren, von denen eine Platte am Anfang, die zweite am Ende des Gusses gegossen waren).

Am einwandfreiesten ergibt sich der Anstieg, wenn man die Mittelwerte aus den vier Werten für die Belichtung von 2,5 Minuten und den vier Werten für etwa 30 Minuten in der Zahlentafel IVd bildet (vgl. auch Abb. 9; Punkte für die Mittelwerte).

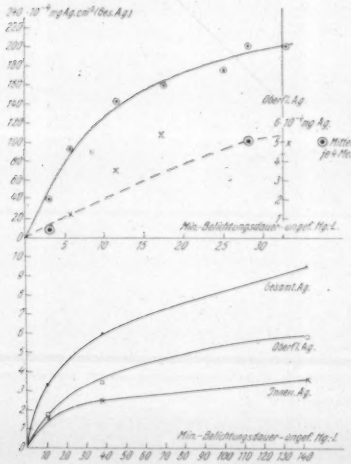

Abb. 9—10. Photolytisch gebildete Silbermengen für V_{98}- und $V_{65\,a}$-Schichten bei Belichtung mit ungefiltertem *Hg*-Licht (vgl. Tafel IVd—e, S. 911).

II. Erläuterung der Ergebnisse.

Für den prinzipiellen Verlauf der Innensilberkurven gilt hier das gleiche wie für die entsprechenden Kurven der NO_2'-Schichten. Auch hier gibt die in Teil II erwähnte Beziehung (I) den Kurvenlauf annähernd wieder. In Zahlentafel V sind in Spalte 6 Ag_∞-Werte verzeichnet, mit welchen sich eine annähernde Konstanz von k in (I) ergibt.

Für die Betrachtung der Versuchsergebnisse sind zum bequemeren Vergleich die gefundenen Silbermengen für eine konstante Belichtung von $1{,}0 \cdot 10^{17}\ h\nu$ für $= 436\ m\mu$ bzw. 5 Minuten für die Versuche mit der ungefilterten *Hg*-Lampe in der Zahlentafel V zusammengestellt.

Für diese Belichtungen liegen die Werte im allgemeinen noch auf den geradlinigen Anfangsästen der Kurven, so daß ein Vergleich möglich ist, ohne befürchten zu müssen, daß ein Wert bereits in einem wesentlich anderen Versuchsgebiet (bezüglich der Rekombinationsverhältnisse) liegt als der andere Vergleichswert. Eingetragen sind die Werte aus den Kurven der Abb. 3—18 des II. Teiles und der Abb. 1—9 des vorliegenden III. Teiles, d. h. also (graphisch) gemittelte Werte. Abweichend von dem Anordnungsschema der übrigen Zahlentafeln sind hier die verschiedenen Emulsionen unter gleichen Versuchsbedingungen zu je einer Gruppe zusammengefaßt.

Innerhalb einer Emulsion lehrt zunächst ein Vergleich der Gesamtsilbermengen (z. B. Spalte 8, Ergebnisse für die gewässerten Emulsionen = 1 gesetzt), daß sich eine erhöhte Lichtausbeute bei der Photolyse in der Reihenfolge

1. ungewässerte Schicht,
2. gewässerte Schicht,
3. Schichten mit Akzeptor-(NO_2')-Gehalt

ergibt. Die Vermehrung des Silbers beträgt bei dem Wässerungseffekt bis zu 100 Proz. des Ag der ungewässerten Schicht. Für akzeptorhaltige Schichten ist die Vermehrung stark abhängig von der NO_2'-Konzentration und entspricht maximal (d. h. für V_2, kleines Korn) einem Faktor ~60 (vergleichbar sind offenbar nur gewässerte Schichten mit den NO_2'-haltigen Schichten).

— Für verschiedene Emulsionen (bei gleichen Versuchsbedingungen) ergibt sich, daß die Gesamtsilbermenge bei den Emulsionen sehr verschieden ist, und zwar daß sie mit steigender Korngröße stark ansteigt. Zwischen V_2 und V_{95} besteht bei den gewässerten Emulsionen der sechzehnfache Unterschied, wobei die maximalen Grenzwerte ebenfalls sehr verschieden sind. Daß diese Zunahme der Lichtausbeute mit der Korngröße nicht durch Absorptionsverschiedenheiten verursacht wird, erwiesen die Absorptionsmessungen in Zahlentafel VIII, I. Teil. Die Unterschiede in der Masse des photolytisch gebildeten Silbers bei den verschiedenen Emulsionen werden wesentlich verringert durch Anwesenheit von Akzeptor. Bei 0,025 Proz. NO_2' geht der oben erwähnte Faktor 16 auf 1,7 zurück. Auch bei Belichtungen mit sehr großer Intensität (ungefilterte *Hg*-Lampe) ist nur ein Unterschied um den Faktor 4 vorhanden.

Besonders hingewiesen sei noch auf die Emulsionen $V_{65\,a}$ und den Agfa-DD-Film.

Die Emulsion $V_{65\,a}$ (im Gegensatz zu den übrigen *V*-Emulsionen mit nur geringem *KBr*-Überschuß hergestellt, vgl. Teil I) war in die Untersuchungen miteinbezogen worden, um zu sehen, ob durch den abnorm großen *KBr*-Überschuß bei den übrigen *V*-Emulsionen die photographische Empfindlichkeit und photolytisch gebildete *Ag*-Menge sehr beeinflußt wird. Man konnte eine starke Erniedrigung der erwähnten Eigenschaften durch den *KBr*-Überschuß bei den übrigen bzw. eine Erhöhung der genannten Daten bei der $V_{65\,a}$-Emulsion

Zahlentafel V.

Photolytisch gebildete *Ag*-Mengen (10^{-7} g) pro cm² Schicht bei den Belichtungen $1 \cdot 10^{17}\ h\nu$ ($\lambda = 436$ mμ) bzw. 5-Min.-*Hg*-Lampe. — Kurvenwerte.

Emulsion	Belichtungsbedingungen	Gesamt-*Ag*	Innen-*Ag*	Oberflächen-*Ag*	Innen-Ag_∞	Verhältniszahlen für Gesamt-*Ag*: Konst.[1]) Versuchsbedingungen	Verhältniszahlen für Gesamt-*Ag*: Var.[2]) Versuchsbedingungen	Max.[3]) Lichtausbeute in Proz.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
V_2	$\lambda = 436$ mμ unbehandelt	1,2	1,0	0,18	—	1	0,75	0,6
V_{15}		3,4$_0$	3,2$_8$	0,1$_2$	15	2,$_8$	0,5	1,7
V_{95}		13	—	—	55	11	0,5	7,4
V_2	436 mμ gewässert	1,6$_0$	1,2$_5$	0,3$_5$	4,$_5$	1	1	1,0
V_{15}		6,8	6,5	0,3	30	4,$_3$	1	4,3
V_{95}		25	—	—	100	16	1	15
V_2	436 mμ 0,025 Proz. NO_2'	16,5	10	6,5	20	1	10	21
V_{15}		33	26,5	6,5	40	2	5	17
V_{95}		28	26	2	75	1,$_7$	1,$_1$	17
V_{95-8}		24	40	1,8	180	2,$_6$	—	23
$V_{65\,8}$	436 mμ 0,25 Proz. NO_2'	37	9	28	10	0,5	—	42
V_2		69	23	46	25	1	43	58
V_{15}		80	42	38	45	1,$_2$	12	54
V_{95}		105	85	20	90	1,$_5$	4,$_2$	72
V_{95-8}		106,5	98	8,5	—	1,$_5$	—	70
DD-F.		65	61,5	3,5	105	—	—	72
V_2	436 mμ 2,5 Proz. NO_2'	93	21	74	21	1	58	90
V_{15}		123	43	80	45	1,$_3$	18	95
V_{95}		140	95	45	100	1,$_5$	5,$_6$	98
V_{95-8}		130	80	50	—	1,$_4$	—	90
DD-F.		93,5	85	8,5	—	—	—	85
$V_{65\,8}$	Ungefilterte *Hg*-Lampe gewässert	2	1	1	4	0,1	—	—
V_2		20	17,5	2,5	60	1	—	—
V_{15}		57,5	55	2,5	200	2,$_9$	—	—
V_{95}		80	~ 79	~ 1	220	4	—	—
DD-F.		14	—	(< 0,2)	30	0,7	—	—

[1]) Die : sollen andeuten, daß die Verhältnisse aus den Zahlen für das Gesamt-Silber (Spalte 3) bei konstanten Belichtungsbedingungen (Spalte 2) gebildet sind, wobei die Werte für V_2 gleich 1 gesetzt sind.
[2]) Die : sollen andeuten, daß die Verhältnisse aus den Zahlen für das Gesamt-Silber (Spalte 3) bei verschiedenen Belichtungsbedingungen gebildet sind, wobei die Werte für die gewässerten Emulsionen (2. Gruppe) gleich 1 gesetzt sind.
[3]) D. h. die höchsten Lichtausbeuten, die innerhalb der betreffenden Versuchsreihen gemessen wurden.

erwarten. Demgegenüber zeigen jedoch sowohl die *S*-Kurven für $V_{65\,8}$ in Abb. 4, Teil I als auch die Silberwerte in Zahlentafel V, daß sich im Gegenteil $V_{65\,8}$ durchaus in die Reihe der *V*-Emulsionen einordnet. Infolge der geringen Körnigkeit sind Empfindlichkeit und Silberwerte sogar noch kleiner als bei V_2. Es ist leider nicht möglich bei Einhaltung der übrigen Verhältnisse der Emulsionsvorschrift, wie sie für V_2–V_{95} gilt, und bei geringem *KBr*-Überschuß ein wesentlich gröberes Korn zu erzeugen als es $V_{65\,8}$ enthält, ebenso wie es nicht (einwandfrei reproduzierbar) möglich ist, mit dem großen *KBr*-Überschuß bei V_2 ein wesentlich feineres Korn zu erhalten.

Die Vergleiche dürften zeigen, daß durch den großen Überschuß bei den *V*-Emulsionen nicht gänzlich abweichende Bedingungen im Verhältnis zu Emulsionen ohne großen *KBr*-Überschuß – zumal bei Vergleich gewässerter Schichten – vorhanden sind. Weiterhin jedoch ergibt sich aus den Daten für $V_{65\,a}$, daß mit abfallender Korngröße unter der von V_2 (Kornmassenverhältnis: [nach Zahlentafel II und VI, I. Teil] $m_{V_2} : m_{V_{65\,a}} = 8:1$) ein weiterer rapider Abfall der Lichtausbeute bei der Bildung des photolytisch gebildeten *Ag* eintritt, bei einer V_2 gegenüber nur etwa 10 Proz. geringeren Absorption (Zahlentafel VIII, Teil I).

Der DD-Film fällt aus der Reihe der übrigen Emulsionen heraus, was aber bei der sicherlich gänzlich verschiedenen Herstellungsart der Emulsionen (die DD-Emulsion enthält vor allem auch viel *AgJ*) nicht verwunderlich ist. Bei einer mittleren Kornmasse, die ungefähr der von V_{15} entspricht, beträgt das photolytisch gebildete *Ag* bei der Belichtung mit der *Hg*-Lampe nur etwa ein Viertel von dem für V_{15}. Auch mit Akzeptor sind die *Ag*-Mengen wesentlich geringer als bei V_{15}.

Untersucht man, wie sich der Anstieg der Silbermengen mit steigender Korngröße auf Innensilber und Oberflächensilber verteilt, so ergibt bereits eine oberflächliche Betrachtung der diesbezüglichen Zahlen der Zahlentafel V, daß vornehmlich das Innensilber die Verschiedenheit der Gesamtsilberwerte hervorruft. Mit der genaueren Betrachtung der Verteilung des photolytisch gebildeten *Ag* auf die Oberflächen des *AgBr* in den verschiedenen Emulsionen wird das eigentlich zu untersuchende und interessierende Problem der vorliegenden Arbeit angeschnitten.

Vor allem war von Interesse, ob sich irgendwie eine Abnahme des Oberflächensilbers mit fortschreitender Belichtung feststellen ließ. Die Kurven für das Oberflächensilber in den Abb. 3 bis 18, II. Teil und Abb. 1–9, III. Teil lassen in keinem Fall eine Abnahme, sondern stets – selbst bei den sehr starken Belichtungen – eine Zunahme erkennen. Der Anstieg erfolgt in weiten Grenzen, soweit die Genauigkeit der Resultate ausreicht, um dies beurteilen zu können, linear mit der Belichtung.

Die weitere Frage war, wie sich die Silberbildung an den Oberflächen verschieden großer Körner vollzieht. Hierzu ist die Zahlentafel VI aufgestellt worden, welche die photolytisch gebildeten *Ag*-Mengen pro cm² *AgBr*-Oberfläche in den verschiedenen Emulsionen enthält, und zwar wieder für die (konstante) Belichtung von $1{,}0 \cdot 10^{17}\ h\nu$ bzw. 5 Minuten bei der ungefilterten *Hg*-Lampe. Die Zahlen ergeben sich also aus den Daten der Zahlentafel V für das Oberflächensilber durch Division mit den Zahlen für die Oberflächen des *AgBr* pro cm² Schicht (Zahlentafel II–VI, I. Teil).

Ganz allgemein ergeben die Zahlen der Zahlentafel VI einen wichtigen Zusammenhang: die Verhältnisse, in denen die Zahlen einer (senkrechten) Spalte zueinander stehen, sind in allen Spalten annähernd konstant. Es dürfte deshalb erlaubt sein, in Fällen, wo eine direkte Bestimmung des Oberflächen-*Ag* nicht mehr möglich war, von den bekannten Werten bzw. dem Verhältnis der einen Spalte auf den Wert in einer anderen Spalte zu schließen. Dies ist im Falle der V_{95}-Emulsion für die Schichten ohne NO_2' bei 436 mμ (eingeklammerte Werte $0{,}4 \cdot 10^{-9}$ und $1 \cdot 10^{-9}$) und $V_{65\,a}$ ($0{,}3 \cdot 10^{-9}$) sowie für Agfa-DD-Film (*Hg*-Lampe) geschehen.

Die Daten der Zahlentafel VI zeigen, daß für V_2–V_{95} in allen Fällen die Oberflächenbesetzung des *AgBr* unabhängig von seinem Verteilungszustand nahezu gleich ist. Auch für die Sedimentemulsion V_{95-8} sind im allgemeinen keine auffälligen Abweichungen bei den untersuchten Fällen zu bemerken, obwohl solche bei der nicht ganz mit der für V_2–V_{95} geltenden übereinstimmenden Herstellungsart (es sei besonders darauf

Zahlentafel VI.

Besetzung der Oberflächen des *AgBr* in Emulsionen verschiedener Körnigkeit durch das photolytisch gebildete *Ag* (10^{-9} g · *Ag* · cm^{-2}). (Bei $1{,}0 \cdot 10^{17}\ h\nu$ [$\lambda = 436$ mμ] aufgestrahlt bzw. 5 Minuten Belichtung mit der ungef. *Hg*-Lampe.)

Emulsion	Oberfläche des *AgBr* pro cm² Schicht	*Hg*-Lampe (H_2O)	436 mμ				
			unbehandelt	H_2O	0,025 Proz. NO_2'	0,25 Proz. NO_2'	2,5 Proz. NO_2'
	cm²						
$V_{65\,a}$	65	1.5	—	(0,3)	—	43	—
V_2	30	8,4	0,6	1,2	22	150	250
V_{15}	22	11,4	0.5_5	1,4	29	170	300
V_{95}	12	~ 10	(0,4)	(1)	17	170	380
V_{95-8}	9,8	—	—	—	18	90	510
Agfa-DD-Film	18	(1)	—	—	—	20	50

Zahlentafel VII.

Photolytisch gebildetes Oberflächen-Ag (10^{-17} g Ag) pro Korn bei $1 \cdot 10^{17}$ $h\nu$ (436 $m\mu$) bzw. 5 Minuten Belichtung (Hg-Lampe). (g Oberflächen-Ag · cm^{-2}-Schicht/Kornzahl · cm^{-2}-Schicht.)

Emulsion	Mittlere Oberfläche pro Korn	Hg-Lampe (H_2O)	436 $m\mu$				
			Unbehandelt	H_2O	0,025 Proz. NO_2'	0,25 Proz. NO_2'	2,5 Proz. NO_2'
$V_{65\,s}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	0,2	—	0,04	—	6	—
V_2	$6,0 \cdot 10^{-9}$	4,8	0,35	0,7	0,14	90	140
V_{15}	$2,3 \cdot 10^{-8}$	25	1,2	3	0,65	380	800
V_{95}	$6,7 \cdot 10^{-8}$	~ 60	—	(6)	1,2	1200	2700
$V_{65\,s}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	4,2	2000	12500
Agfa-DD-Film	$1,3 \cdot 10^{-8}$	< 3	—	—	—	25	600

hingewiesen, daß die Emulsion nach Zusatz der II. Gelatine nicht noch einmal gewässert wird; vgl. Teil I) nicht unerwartet wären.

Eine deutlich geringere Oberflächenbesetzung weist dagegen $V_{65\,s}$ auf (und zwar in Schichten sowohl mit als auch ohne NO_2'). Da sicherlich das Oberflächensilber die Entwicklungsfähigkeit der Körner und also auch die Empfindlichkeit der Emulsion beeinflußt, ist es interessant, daß die (Schwellen-) Empfindlichkeiten der Emulsionen mit den gefundenen Oberflächenbesetzungen parallel gehen, indem V_2, V_{15} und V_{95} annähernd gleiche Empfindlichkeiten zeigen, $V_{65\,s}$ dagegen eine um den Faktor 20 tiefere Schwelle aufweist. Weiter geht der Wässerungseffekt parallel mit einer erheblichen Vergrößerung des γ-Wertes der S-Kurven (vgl. Abb. 4, Teil I).

Sehr anschaulich, die Unterschiede in der Photographie kennzeichnend, sobald man verschiedene Emulsionen vergleicht, ist das Verhalten des Agfa-DD-Films. Ist schon die Innensilberbildung hier stark gegenüber den V-Emulsionen vermindert, so ist es — bei der unbehandelten Emulsion — überhaupt nicht möglich, irgendwelches Oberflächensilber nachzuweisen. Auch auf die NO_2'-Wirkung spricht die DD-Emulsion viel schwerer an als die V-Emulsionen (Zahlentafel V), und zwar sowohl betreffs der Silberbildung als auch betreffs der Aufhebung der Solarisation (Abb. 7 und 8, Teil I). Konnte bei dieser Emulsion der Anstieg des Oberflächensilbers auch nicht (bei 0,25 Proz. NO_2') mehr im abfallenden Ast der Solarisation nachgewiesen werden, so doch im Belichtungsgebiet, wo eine Solarisationsdichtedifferenz von $D = 2$ gegenüber $D_{max} = 2,8$ besteht (vgl. Abb. 18, Teil II).

Ein weiterer interessanter Fall wurde bei V_{15} beobachtet und untersucht.

Gelegentlich ergab sich, daß die Anlaufschwärzung[1]) bei V-Emulsionen, die in KJ-Lösungen gebadet waren, gegenüber einer unbehandelten Schicht erheblich verstärkt wird. Eine nähere Untersuchung der S-Kurve solcher Emulsionen bestätigte die bereits von Lüppo-Cramer[2]) beschriebene Eigenschaft solcher Emulsionen, nämlich die eines nach höheren Belichtungen hin verschobenen Solarisationsbeginnes (vgl. Abb. 8).

Es erschien nicht uninteressant, bei einem solchen Fall die Masse des photolytisch gebildeten Silbers im Vergleich zu der einer unbehandelten Emulsion zu messen, zumal der in ein Gebiet höherer Belichtungen verlegte Solarisationsast eine erleichterte Erfassung meßbarer Oberflächensilbermengen im Gebiet abfallender, entwickelter Dichten verhieß. Gewählt wurde für die Versuche V_{15}. Der Vergleich der Zahlen beider Versuchsreihen in Zahlentafel IVb und c sowie die dazugehörigen Kurven in Abb. 7 ergeben kaum einen Unterschied beider Schichten bezüglich des Gesamtsilbers, jedoch deutlich größere Oberflächensilbermengen auf Kosten der Innensilbermengen bei der mit KJ behandelten Schicht. Der ganze Solarisationsabfall der entwickelten Dichte vom Maximum der S-Kurve bis zum Solarisationsminimum von $D = 1$ ist also somit innerhalb meßbarer Oberflächensilbermengen gerückt (vgl. Abb. 8).

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß der vorstehend beschriebene KJ-Effekt im gleichen Sinne liegt wie der Unterschied zwischen den V-Emulsionen und der DD-Emulsion. In beiden Fällen nämlich setzt bei kleineren Oberflächensilbermengen die Solarisation bei kleineren Belichtungen ein. Die NO_2'-Wirkung wiederum verschiebt das Maximum der S-Kurve im allgemeinen nicht.

Vergleicht man nicht wie in Zahlentafel VI die Oberflächensilbermengen pro cm^2 $AgBr$-Oberfläche der Schicht, sondern pro Kornoberfläche in den verschiedenen Emulsionen, so ergibt sich natürlich ein völlig anderes Bild. In Zahlentafel VII sind diese Zahlen zusammengestellt.

Die Silbermenge pro Oberfläche eines Kornes steigt also mit zunehmender Korngröße der

[1]) Der Agfa-DD-Film zeigt eine auffällig starke Anlaufschwärzung, obwohl bei ihm kein Oberflächensilber meßbar zu erfassen war.

[1]) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. **70**, 67, 1933.

Zahlentafel VIII.

Vergleich der an der Kornoberfläche gebildeten *Ag*-Atome mit der Zahl der an der Oberfläche absorbierbaren Quanten bei $1 \cdot 10^{17} h\nu$ (aufgestrahlt) (pro cm²-Schicht).

Emulsion	Bruchteil der Oberflächen-Molekeln (p)	Von 1 cm²-Schicht oberflächlich absorbierbare $h\nu$	Oberflächen-*Ag* pro cm²-Schicht (Zahlentafel V)		*Ag*-Atome $h\nu$ (eingestr.) (Sp. 5/Sp. 3)
			g	Atome ($\cdot 5{,}6 \cdot 10^{-21}$)	
$V_{65\,k}$ (gewässert)	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{14}$	$(0{,}2 \cdot 10^{-7})$ [1]	$(1{,}1 \cdot 10^{14})$	$0{,}1_2$
V_2 (gewässert)	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{14}$	$0{,}35 \cdot 10^{-7}$	$1{,}96 \cdot 10^{14}$	$0{,}4_6$
(ungewässert)			$0{,}18 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{14}$	$0{,}2_3$
V_{15} (gewässert)	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{14}$	$0{,}30 \cdot 10^{-7}$	$1{,}68 \cdot 10^{14}$	$0{,}5_3$
(ungewässert)			$0{,}12 \cdot 10^{-7}$	$0{,}67 \cdot 10^{14}$	$0{,}2_1$
V_{95} (gewässert)	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{14}$	$(\sim 0{,}1 \cdot 10^{-7})$ [1]	$(0{,}6 \cdot 10^{14})$	$(0{,}3_5)$
V_2 (2,5 Proz. NO_2')	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{14}$	$74 \cdot 10^{-7}$	$4{,}15 \cdot 10^{16}$	97
V_{15} (2,5 Proz. NO_2')	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{14}$	$80 \cdot 10^{-7}$	$4{,}5 \cdot 10^{16}$	141
V_{95} (2,5 Proz. NO_2')	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{14}$	$45 \cdot 10^{-7}$	$2{,}5_2 \cdot 10^{16}$	148

1) Entsprechend den Werten aus Zahlentafel VI (umgerechnet auf *Ag* pro cm² **Schicht**).

Emulsionen — entsprechend Zahlentafel VII ungefähr proportional der Oberfläche des Kornes — an. Auf der Oberfläche eines (mittleren) Kornes von V_{95} befinden sich bei den betrachteten Belichtungen etwa 10—15 mal so viel *Ag*-Atome als auf einem Korn von V_2. Vergleicht man nicht Mittelwerte, sondern extreme Korngrößen für V_2 und V_{95}, so erhält man Unterschiede von 1 : 50 ($6 \cdot 10^{-9}$ cm² pro Korn für V_2 und $300 \cdot 10^{-9}$ cm² für größte Körner von V_{95}; (vgl. Zahlentafel II und IV, Teil I).

In Zahlentafel VIII sind schließlich noch Zahlen zusammengestellt, welchen folgende Überlegungen zugrunde liegen:

Bei den gewässerten Schichten ist für das Gesamtsilber bei V_{95} eine maximale (bezüglich aller Versuche) Lichtausbeute von 14 Proz. gemessen worden. Nimmt man eine aktive Absorption von 25 Proz. — gegenüber einer Gesamtabsorption von 45 Proz. — an, so ergibt sich eine (maximale) Quantenausbeute von 0,5. Für die übrigen Emulsionen liegen die Quantenausbeuten entsprechend noch tiefer unter 1. Für den photographischen Prozeß, d. h. für die Entwickelbarkeit der Körner ungleich wichtiger als die Quantenausbeute für das Gesamtsilber ist die Quantenausbeute für das Oberflächensilber. Um hier die Quantenausbeute überschlagen zu können, ist der Bruchteil (p) der Kornoberflächenmoleküle von allen Molekülen pro cm²-Schicht aus Zahlentafel VII, I. Teil entnommen worden (Spalte 2), mit dieser Zahl die (p proportionale) Anzahl an der Oberfläche absorbierbarer $h\nu$ bei $1 \cdot 10^{17}$ auffallenden $h\nu$ pro cm²-Schicht errechnet (Spalte 3) und der Quotient (Lichtausbeute) aus den Zahlen der Spalten 5 und 3 gebildet.

Wie man sieht, ergeben sich Lichtausbeuten, die um 0,5 herum liegen. Wenn man mit Eggert und Noddack als aktive Absorptionen etwa ein Viertel der auffallenden Lichtmenge ansetzt, d. h. also, daß für die Berechnung der Quantenausbeute nur mit einem Viertel der in der Zahlentafel VIII angesetzten $h\nu$ zu rechnen ist, so ergeben sich für V_2—V_{95} (gew.) Quantenausbeuten ~2, während sich für $V_{65\,k}$ ein merklich unter 1 liegender Wert ergibt. Der bereits oben hervorgehobene Abfall bzw. Sprung in den Empfindlichkeiten V_2—V_{95} entspricht also einem Sprung in der Quantenausbeute für das Oberflächensilber.

Das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit ist in der Beantwortung der Frage zu sehen: Geht die Oberflächensilberkurve mit steigender Belichtung durch ein Maximum und ist durch den Rückgang des Oberflächensilbers nach dem Maximum die Solarisation zu erklären? Zu diesem Zwecke wurden die drei Emulsionen V_2, V_{15}, V_{95} — gleicher Herstellungsart und nur verschieden in der Korngröße — verglichen, welche mit steigender Korngröße in steigendem Maße Solarisation zeigen, wobei V_2 keine merkliche Solarisation aufweist.

Das Ergebnis ist:

1. Das Oberflächensilber steigt im ganzen Meßgebiet linear mit der Belichtung an. Verschiedentlich — sowohl für unbehandelte als auch für NO_2'-behandelte Emulsionen — konnte im abfallenden Ast der *S*-Kurve ein Ansteigen der photolytisch gebildeten Oberflächensilbermenge nachgewiesen werden.
2. Die Oberflächenbesetzung durch das photolytisch gebildete Silber ist sowohl bei den unbehandelten Emulsionen als auch bei den mit NO_2' behandelten Emulsionen — bei V_{95} soweit sich dies bei der Versuchsgenauigkeit erreichen ließ — annähernd gleich bzw. proportional der Oberfläche.

Diese Ergebnisse lassen also keinen Zusammenhang zwischen der Masse des photolytisch gebildeten Silbers und der Solarisation erkennen. Die Oberflächenbesetzung kann bei gleichartigen Emulsionen gleich sein, und doch kann einmal (bei kleinen Körnern, V_2) keine Solarisation und

andererseits (bei großen Körnern, V_{95}) kräftige Solarisation eintreten.

Betreffend der Eindeutigkeit der Versuche über das Ansteigen des Oberflächensilbers mit der Belichtung im Solarisationsgebiet ist ein möglicher Einwand zu besprechen. Man könnte folgendermaßen disputieren: In keinem Falle ist die Solarisation absolut, d. h. in keinem Falle führt sie zu einer Unentwickelbarkeit sämtlicher Körner pro Schichtflächeneinheit. Nun solarisieren nur die großen Körner. Es wird aber durch die Messungen nicht (direkt) entschieden, ob das gemessene Oberflächensilber sich vielleicht nur auf den kleinen Körnern befände, während auf den großen, solarisierenden Körnern tatsächlich weniger, bzw. kein Oberflächensilber gebildet würde. Somit wäre also nicht entschieden, ob nicht doch die Solarisation bei den großen Körnern durch eine verminderte Oberflächensilberbildung entsteht.

Diesem Einwand sind folgende Versuchsergebnisse entgegenzuhalten:

Das Oberflächensilber bildet sich bei so verschiedenkörnigen Emulsionen wie V_2, V_{15} und V_{95} (und für NO_2' behandelte Schichten auf bei V_{95-S}) in einer Annäherung, wie es die Versuchsresultate nicht besser erwarten lassen, proportional der $AgBr$-Oberfläche. Ein zur Oberfläche unverhältnismäßiges Absinken des Oberflächensilbers der grobkörnigen Emulsionen gegenüber den feinerkörnigen Emulsionen ist nicht zu bemerken. Für NO_2' behandelte Schichten von V_{95-S} konnte im Solarisationsast der S-Kurve eine relativ zur Oberfläche von V_2 proportionale Oberflächensilberbildung nachgewiesen werden, obwohl Körner in der Größe, wie sie V_2 enthält, in V_{95-S} überhaupt kaum noch vorhanden sind (vgl. Abb. 9, I. Teil). Die V_2-Körner solarisieren aber nicht. — Weiter ist bei der aus sehr einheitlichen Körnern bestehenden Agfa-DD-Emulsion (bei 0,25 Proz. NO_2') bei einer Solarisation von etwa 65 Proz. aller im Maximum der S-Kurve entwickelbaren Körner der lineare Anstieg des Oberflächensilbers im Gebiet der minimalen Solarisationsschwärzung einwandfrei nachgewiesen worden (vgl. Abb. 18, II. Teil). Alle diese Tatsachen geben keinen Anhalt dafür, daß nicht — in den vorliegenden Fällen — alle Körner die gleiche spezifische Oberflächenbesetzung durch das photolytisch gebildete Silber aufweisen.

Weiter ist ganz allgemein betreffend die Betrachtungen, wie sie durch die Zahlen der Tafeln VI, VII und VIII charakterisiert werden, hervorzuheben, daß bei dem vereinfachten Vorgehen bzw. bei der Vernachlässigung verschiedener Einflüsse (wie z. B. Eindringtiefe des Lichtes in die Schicht; bevorzugte Oberflächen der Körner, die gegen die Belichtungsrichtung liegen u. a.) immer nur Überschlagswerte und vor allem nur Relativwerte erhalten werden können.

Für die Quantenausbeute bei der Bildung des photolytischen Silbers[1] in photographischen Emulsionen liefern die Versuche offenbar den Beweis, daß der bereits verschiedentlich vermutete Einfluß des mehr oder minder fehlerhaften Kristallgitters (auch Einschlüsse von Fremdkörpern!) auf die Silberbildung deutlich nachweisbar ist[1]). Je mehr Fehler die Kristalle in ihrem Gitteraufbau haben — und das ist offenbar im Gegensatz zu den spontan bei sehr kurzen Digestionszeiten sich bildenden kleinen Körnern[1]) (V_2), vor allem bei den in langer Digestionszeit unter ständiger Störung durch die Rührung gewachsenen Kristallen (V_{95}) der Fall (ebenso Einschlüsse!) —, um so mehr Stabilisationszentren für die Stabilisation der primären Reaktionsprodukte der Photolyse sind vorhanden. Um so näher wird also die Quantenausbeute für das Gesamtsilber an 1 heranrücken. Der Anstieg der Lichtausbeute für das Innensilber von $V_{65\,a}$ bis V_{95} ist hiernach zu erklären. Mit der Erschöpfung dieser Stabilisationsmöglichkeiten kommt die Bildung des Innensilbers zum Stillstand, im allgemeinen entsprechend einfachen exponentiellen Kurvencharakters.

Andere Verhältnisse liegen an der Oberfläche der Körner vor. Hier ist ein chemischer Akzeptor, die Gelatine, vorhanden, welche durch Bindung der entstehenden Br-Atome das Zurückreagieren der Reduktionsprodukte verhindert und das photolytisch gebildete Ag stabilisiert, so daß bei dem geringen Umsatz an der Oberfläche weitgehend ein linearer Anstieg bei einer Quantenausbeute um 1 herum gemessen wird. Daß die Quantenausbeute für V_2—V_{95} bei den unbehandelten Emulsionen über 1 liegt, ist durch Einbeziehung mehrerer Molekülschichten in die Oberflächenwirkung folgendermaßen zu erklären:

Im Innern des Kornes scheidet sich, wie bei starken Belichtungen mikroskopisch sichtbar, und bei kleinen Belichtungen im Gebiet des photolatenten Bildes von Hilsch und Pohl[2]) nachgewiesen, das photolytisch gebildete Silber — offenbar an Stabilisationszentren — in Form von koagulierten Sekundärteilchen ab. Dies ist dadurch möglich, daß die Photoelektronen im Kristall in dem Maße beweglich sind, daß sie von Stellen ihrer Bildung, d. h. also von den Absorptionsstellen der $h\nu$ zu den Stabilisationszentren wandern können. Nun besteht die ganze Oberfläche gewissermaßen aus Stabilisationszentren (infolge des angrenzenden Akzeptors — Gelatine —), so daß also alle Absorptionen in den an die Oberfläche grenzenden Molekülschichten in der angegebenen Weise von der Oberfläche stabilisiert werden dürften und

1) Vgl. z. B. auch P. Wulff, Phot. Korr. **70**, 131, 1933.

1) Durch das Rühren bei der Digestion wird wahrscheinlich die Ausbildung der Körner zu Tafeln stark begünstigt. Bei der V_{95}-S-Emulsion traten in beträchtlichem Maße „dunkle Körner" auf, d. h. offenbar: Bei ruhigem Stehen (Kristallisieren) wachsen die zunächst gebildeten Tafeln in den bisher unterdrückten Richtungen weiter zu räumlich gleichmäßiger ausgebildeten Kristallen.

2) R. Hilsch und Pohl, Zeitschr. f. Phys. **77**, 424, 1932; auch B. Gudden und R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **16**, 42, 1923; F. C. Toy und G. B. Harrison, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 613, 1930.

daß also die Oberfläche die Koagulationszentren für alle in diesen Schichten entstehenden Ag-Atome bildet.

Daß jedoch die Anwesenheit eines Akzeptors nicht allein ausschlaggebend für die Quantenausbeute ist, zeigen die Versuchsdaten für verschiedenartige Emulsion, z. B. für den DD-Film, für $V_{65\,s}$, für V_2–V_{95} und die konzentrationsabhängige Wirksamkeit von NO_2'. Der Wässerungseffekt z. B. deutet darauf hin, daß offenbar adsorbierte Br-Ionen – wie vorauszusehen war – von großem Einfluß auf die Quantenausbeute (an der Oberfläche) sind.

Auf die Schwierigkeit der Deutung der NO_2'-Wirkung bezüglich des Ausmaßes der Erhöhung der Silberbildung wurde schon im II. Teil hingewiesen.

Alle vorliegenden Versuchsergebnisse bestätigen, daß für die Masse des latenten Bildes die Reversibilität des Vorganges $AgBr \rightleftarrows Ag + Br$ von größter Bedeutung ist. Sie zeigen jedoch auch, daß die Entscheidung, ob eine Rückbildung zu $AgBr$ oder eine Stabilisation der Reduktionsprodukte eintritt, unmittelbar nach dem Absorptionsakt fällt. Jedenfalls aber erfolgt sie nicht etwa in einer Weise, daß in der (normalen[1]) Zeit bis zur photographischen Verwendung (oder Analyse der Schichten) bei kürzeren Belichtungen irgendwie (im Innern oder an der Oberfläche) mehr Silber als bei höheren Belichtungen vorhanden sein könnte.

Wieweit diese Reaktionsrichtung beeinflußt wird durch den Kornaufbau, zeigen die Ergebnisse über das Innensilber bei V_2–V_{95}. Es ist daher auch zu erwarten, daß die Ausbeute bei einem solchen Vorgange intensitätsabhängig ist. Dies wurde auch gefunden, und zwar durchaus wie vorher zu vermuten war, für V_2 in wesentlich stärkerem Maße als für V_{95}. Bei einer Intensitätsvariation von 1:10 wurden bei gleichen $I \cdot t$ bei V_2 Unterschiede im Gesamtsilber bis zu 50 Proz., dagegen bei V_{95} nur bis zu 30 Proz. gefunden[2]). Außerdem sind, wie schon die Werte der Zahlentafel V (zweite und letzte Serie) erkennen lassen, die maximalen Grenzwerte für das photolytisch gebildete Innensilber stark von der Intensität abhängig. Der Einfluß der Intensität auf die Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers auf Oberfläche und Inhalt der Körner ist noch nicht untersucht worden. Weitere Versuche über den Einfluß der Belichtungsintensität auf die Bildung des photolytischen Silbers sind im Gange.

Auch eine starke Temperaturabhängigkeit des photographischen Primärprozesses, die nach anderen Beobachtungen[1]) und nach den vorliegenden Versuchen zu erwarten war, konnte nachgewiesen werden: zunächst wurden Filme bei Zimmertemperatur und in flüssiger Luft im ungefilterten Licht der Hg-Lampe bestrahlt. Durch Zerschneiden der aus fixierten Filme und Aufeinanderlegen der Teilstücke können leicht qualitativ sehr geringe Unterschiede in der direkten Verfärbung nachgewiesen werden[2]). Während bei Zimmertemperatur starke Verfärbung beobachtet wurde, konnten in flüssiger Luft kaum Veränderungen wahrgenommen werden, und zwar auch nicht bei nitritbehandelten Schichten (0,25Proz. NO_2'). Weitere Versuche (Petroläther-Kältebad, titrierte Ag-Mengen) ergaben einen unerwartet steilen Abfall der Silberbildung bereits im Gebiet zwischen $+20°$ C und $-50°$ C. (Bei $-50°$ C etwa 20 v. H. der Menge bei $+20°$ C [Kinepositivfilm]). Bei NO_2'-Schichten ist der Abfall noch wesentlich steiler. Auch hierüber sind eingehendere Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

1. Die photolytisch gebildete Gesamtsilbermenge je aufgestrahltes $h\nu$ (436 mμ) ist in den Versuchsemulsionen bei wenig veränderter Absorption stark abhängig von der Korngröße. Sie ist bei den größten untersuchten Körnern (V_{95}) bis zu fünfzehnmal größer als bei den kleinsten. Außerdem sind die Grenzwerte der (bei konstanter Intensität) erreichbaren maximalen Silbermengen bei kleinen Körnern sehr viel kleiner als bei großen Körnern. – Wässerung der fertigen Schichten erhöht die Lichtausbeute für das photolytisch gebildete Silber merklich. – Weiter wurde eine deutliche Abhängigkeit des photolytisch gebildeten Silbers (bei V_2 und V_{95}) von der Intensität der Strahlung und der Temperatur (Kinepositivfilm und Laue-Film) der Schicht während der Bestrahlung gefunden.
2. Die Gegenwart eines Akzeptors für das bei der Photolyse abgespaltene Brom erhöht die Lichtausbeute bis um den Faktor 60. Die

1) Daß bei langen Lagerzeiten eine Oxydation des photolytisch gebildeten Ag eintreten kann (Abklingen der Entwickelbarkeit einer Exposition), soll hierdurch nicht bestritten werden, hat aber mit dem positiven oder negativen Ausfall der Lichtreaktion nichts zu tun und dürfte auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen sein.

2) Vgl. hierzu A. J. Rabinowitsch und Ch. S. Bagdassarjan, Zeitschr. wiss. Phot. **32**, 110, 1933/34. – Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, Nr. 14 nnd 15.

1) Vgl. S. E. Sheppard, Zeitschr. f. wiss. Phot. **35**, 15 ff., 1936.

2) Diese Methode dürfte bei geschickter quantitativer Ausgestaltung (Photometrie mit Photozelle) die chemische Titriermethode übertreffen bzw. sehr viel vorteilhafter sein als diese. – Versuche hierüber sind im Gange.

Wirkung des Akzeptors ist unterschiedlich bzw. abhängig von seiner Konzentration. Die Größe des Effektes deutet daraufhin, daß der Akzeptor viel weitgehender wirkt als nur etwa die Differenz zwischen der Quantenausbeute 1 und der effektiven Ausbeute aufhebend. Eine Deutung dieses Effektes ist schwierig. Auch die Aufhebung der Solarisation ist abhängig von der Konzentration des Akzeptors, und zwar wird die Solarisation bei entsprechend starker Solarisationsfähigkeit (V_{95}) erst vollständig aufgehoben bei einer Akzeptorkonzentration, welche eine etwa hundertfache Erhöhung des photolytisch gebildeten Oberflächensilbers hervorruft.

3. Die Bildung des photolytischen Silbers mit der Belichtung verteilt sich folgendermaßen auf Innensilber und Oberflächensilber: Die Bildung des Innensilbers verläuft im allgemeinen typisch wie eine Erschöpfungskurve

$$\frac{d\,Ag_t}{dt} = k(Ag_\infty - Ag_t) .$$

Der Grenzwert Ag_∞ ist im allgemeinen weitgehend unabhängig von der Akzeptorkonzentration, sehr dagegen k. Mit steigender Korngröße nimmt der Grenzwert zu. Während das Innensilber bereits sich stark seinem Grenzwert genähert hat, verläuft im allgemeinen die Kurve für das Oberflächensilber noch geradlinig.

4. Das Oberflächensilber ist bei Berücksichtigung der verschiedenen Oberfläche je Gramm $AgBr$ in den verschiedenen Emulsionen (V_2–V_{95}) gleicher Herstellungsart weitgehend unabhängig von der Korngröße. Bei einer sehr feinkörnigen Emulsion ($V_{65\,a}$) und dem Agfa DD-Film wurde wesentlich weniger Oberflächensilber als bei V_2—V_{95} gefunden. Parallel hiermit geht die Empfindlichkeit bei $V_{65\,a}$ und den anderen Emulsionen.

5. Zwischen Besetzung (hinsichtlich der Masse) der Oberflächen des $AgBr$ durch das photolytisch gebildete Silber in den verschiedenen untersuchten Emulsionen und ihrer Solarisationsfähigkeit ließ sich somit kein Zusammenhang finden. Eine Zunahme des Oberflächensilbers im Gebiet der Solarisation (also bei abnehmenden, entwickelten Dichten) wird in verschiedenen Fällen (NO_2'-Schichten und unbehandelte Schichten) nachgewiesen.

Die vorliegenden Arbeiten (Teil I—III) wurden in der Zeit von Frühjahr 1935 bis Sommer 1937 ausgeführt.

Berlin-Charlottenburg, im August 1937.

(Eingegangen am 6. September 1937.)

Die Rotationsschwingungsbande des Methylfluorids im photographischen Ultrarot bei 11 250 Å.

Von S. M. Naudé und H. Verleger.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Nach der Untersuchung der photographischen Rotationsschwingungsspektren der drei Methylhalogenide CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J[1]) erschien es uns von Wichtigkeit, das vierte Molekül dieser Gruppe CH_3F im gleichen Spektralgebiet zu untersuchen.

Dieses Molekül stellt ebenso wie die anderen Methylhalogenide einen exakt symmetrischen Kreisel mit den drei Trägheitsmomenten I_A, I_B und I_C dar, von denen die zwei senkrecht zur Kreiselachse vorhandenen Momente I_B und I_C einander gleich sind. Für die Parallelbande eines solchen Moleküls ist bekanntlich gemäß den Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = 0$ eine einfache Bande mit starkem, bei mittlerer Dispersion nicht aufgelöstem Q-Zweig und einem P- und R-Zweig mit Feinstruktur zu erwarten. Bei einer Senkrechtbande dagegen tritt nach den Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = \pm 1$ eine Reihe von nahezu äquidistanten Linien auf, die von den Q-Zweigen der „Teilbanden" gebildet wird.

Die Aufnahmen erfolgten in der ersten Ordnung des großen 4,5-m-Gitters der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Die Dispersion betrug 4,2 Å/mm. Als Absorptionsröhre diente wieder eine 2 m lange Glasröhre, durch die das Licht einer Wo-Punktlampe zweimal hindurchgeschickt wurde, so daß der Absorptionsweg 4 m betrug. Die Röhre wurde mit 740 mm CH_3F gefüllt. Da uns nur eine beschränkte Menge Methylfluorid zur Verfügung stand, konnten wir diese Versuche nicht bei größeren Absorptionsschichten durchführen. Zur Wellenlängenbestimmung wurden die Eisenlinien dritter Ordnung benutzt. Aufgenommen wurden die Spektren auf mit Ammoniak und Methylalkohol übersensibilisierten Agfa-Infrarotplatten 1050 B. Die Belichtungszeiten betrugen 4—12 Stunden.

Die Rotationsschwingungsbande des CH_3F bei 11 250 Å zeigt eine einfache Folge von Linien, entspricht also der Senkrechtbande eines solchen Moleküls, und weist außerdem den zu erwartenden charakteristischen Intensitätswechsel auf. Jede dritte Linie ist stärker als die beiden dazwischenliegenden Linien, ein Effekt, der von

1) H. Verleger, Z. f. Phys. **98**, 342, 1937.

den drei Wasserstoffatomen mit dem Spin 1/2 verursacht wird. Der von den P- und R-Zweigen herrührende mehr oder weniger kontinuierliche Untergrund konnte nicht beobachtet werden.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt, die intensiven Linien sind mit einem * versehen.

ν in cm^{-1}	$\Delta\nu$
9020,847	
	6,494
*9014,353	
	6,639
9007,714	
	7,397
8999,317	
	6,908
*8992,409	
	7,918
8984,491	
	8,149
8976,342	
	7,239
*8969,103	
	8,045
8961,058	
	7,844
8953,214	
	8,532
*8944,682	
	8,435
8936,247	
*8910,415	

Die „Q-Linien" haben also einen mittleren Frequenzabstand von 7,6 cm^{-1}. Nach einer früheren Untersuchung des einen von uns[1]) betragen die mittleren Frequenzdifferenzen bei CH_3Cl 8,47 cm^{-1}, bei CH_3Br 9,39 cm^{-1} und bei CH_3J 9,61 cm^{-1}.

Die im gleichen Gebiet liegende und nicht zu vermeidende Wasserabsorption wurde durch entsprechende Aufnahmen ohne Röhre eliminiert.

Diese hier beobachtete Bande des CH_2F entspricht der Bande 1 bei den anderen Methylhalogeniden CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J und ist der Schwingung $2\nu_2 + \nu_1$ zuzuordnen. Aus den angegebenen Gründen war es uns in diesem Fall nicht möglich, die bei diesen Molekülen bei größerem Absorptionsweg früher beobachtete Bande 2 aufzufinden.

Der eine von uns (S. M. Naudé) dankt Herrn Präsidenten Stark herzlichst für die Erlaubnis, in seinem Laboratorium arbeiten zu können, Herrn Dr. Merensky für die Bereitstellung von Mitteln und „The South African Research Grant Board" für seine Stiftung.

Dem I. G. Werk Leverkusen und Herrn Dr. Hochheim danken wir für die Überlassung des Gases.

1) H. Verleger, l. c.

Stellenbosch (Südafrika) und Berlin, im August 1937.

(Eingegangen 10. August 1937.)

Zur Feinstruktur der Heliumlinie λ 4686.

Von W. Leo.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

In der Diskussion der Sommerfeldschen Theorie des Atommodells mit einem Umlaufelektron hat seinerzeit die Feinstruktur der Linien des Fowlerschen He^+-Spektrums eine entscheidende Rolle gespielt. Diese Serienlinien, deren erste Glieder bei λ 4686 und λ 3203 ÅE im Sichtbaren und nahen Ultraviolett liegen, waren von besonderem Interesse, weil sie als Linien eines wasserstoffähnlichen Atoms, aber mit größerer Linienaufspaltung und geringerer Dopplerverbreitung, als bei Wasserstoff, eine besonders genaue Prüfung der theoretischen Voraussagen an Hand der experimentell gefundenen Feinstruktur ermöglichten.

Der Ausbau der Theorie stützte sich dabei im wesentlichen auf die Messungen, die Paschen[1]) an Gleichstrom- und Funkenaufnahmen der Heliumlinie λ 4686 vorgenommen hat, wobei insbesondere die Aufspaltung der von Paschen gefundenen Komponenten dieser Linie als Kontrolle der von der Theorie geforderten Größe der Aufspaltung der Wasserstoff-Balmerlinien herangezogen wurde.

Der Verfasser hat einige Jahre später[2]) an Hand einer Neuuntersuchung der fraglichen Linien am 8-m-Gitter der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt darauf aufmerksam gemacht, daß das von Paschen gemessene Funkbild der Linie λ 4686 für eine theoretische Deutung nicht geeignet ist, da es von einer starken Heliumbande überlagert wird und weil eine der entscheidenden, von Paschen als Feinstrukturkomponente angesprochenen Linien nicht dem Atomspektrum, sondern einem He_2-Molekül angehört[3]).

Paschen hat in einer hierauf bezüglichen, weiteren Veröffentlichung[4]) die Tatsache der Überlagerung des Funkenbildes der Linie λ 4686 zugegeben und eine neue Komponentenberechnung unter Ausscheidung der Bandenlinie λ 4685,307 geliefert. Hierbei machte er die Annahme, daß die genannte Bandenlinie das Funkenbild gerade an der Stelle überlagert, wo die Feinstrukturkomponente IIIa des Sommerfeldschemas vorhanden sein soll, und daß diese

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 913, 1916.
2) W. Leo, Ann. d. Phys. **81**, 757, 1926.
3) Eine Bestätigung der Überlagerung findet sich in einer mit Stufengittern und Interferenzplatten vorgenommenen Untersuchung der Struktur von λ 4686 bei P. Kunze, Ann. d. Phys. **79**, 610, 1926.
4) F. Paschen, Ann. d. Phys. **82**, 689, 1927.

theoretisch geforderte Komponente nur deshalb der Beobachtung unzugänglich sei. Hieraus folgerte Paschen, daß die Sommerfeldsche Deutung des Komponentenbildes durch die Überlagerung nicht in Frage gestellt werde, und daß insbesondere die von der Theorie geforderte Größe des Wasserstoffdubletts mit dem experimentellen Befund in Übereinstimmung bleibe.

Hiergegen ist zu sagen, daß das Aufspaltungsbild mit einer nicht beobachtbaren, wesentlichen Komponente jede Beweiskraft für die Richtigkeit der theoretisch verlangten Komponentenzuordnung verloren hat. Darüber hinaus spricht aber gegen die Paschensche Deutung vor allem die Tatsache, daß die Bandenlinie sehr scharf ist, während die Komponenten des Funkenbildes verwaschen sind. Bei Annahme der Paschenschen Hypothese hätte demnach an der Stelle λ 4685,307 eine scharfe Bandenlinie auf dem verwaschenen Untergrund der Funkenkomponente erscheinen müssen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es tritt nur die scharfe Bandenlinie auf, so daß Paschens Rückschlüsse auf die Übereinstimmung mit dem theoretischen Aufspaltungsbild auch nach dieser Richtung nicht haltbar sind. Tatsächlich hat gerade die Unvereinbarkeit des Funkenbildes von λ 4686 mit der Theorie — ebenso wie die gleichlaufenden Messungen von Gehrcke, Lau und Janicki an den Wasserstoff-Balmerlinien[1]) — den durchaus hypothetischen Charakter der Sommerfeldschen Aufspaltungskonstanten aufgezeigt. Auch die Rechnung Paschens, die die Relativitätskorrektion der Bohrschen Gleichung für die gegenseitige Lage der verschiedenen Serien bestätigen sollte, beruht auf der irrtümlichen Deutung des Linienbildes von λ 4686[2]).

Nach den seinerzeit veröffentlichten Messungen des Verfassers, die keinen Widerspruch gefunden haben, ist es unzweifelhaft, daß das Funkenbild von λ 4686 als Stütze der Theorie nicht mehr herangezogen werden kann, daß ferner aus dem Gleichstrombild ein kleinerer Wert von $\Delta\nu_H$ hervorgeht, als er von der Theorie gefordert wurde, und daß schließlich die Intensitätsverhältnisse der Komponenten im Gleichstrom- und Funkenbild nicht den Sommerfeldschen Auswahlregeln entsprechen. Die Intensitätsabweichungen haben bereits damals zu weitgehenden Änderungen der theoretischen Vorstellungen Anlaß gegeben[1]).

Die Feinstruktur der Heliumlinien hat seit 1927 keine große Rolle mehr bei der Diskussion der Theorie der Spektren gespielt, im Gegensatz zu der vorangegangenen lebhaften Erörterung. Es hat den Anschein, als ob das Vertrauen in die Sommerfeldsche Theorie durch den oben dargelegten Sachverhalt hinfällig geworden ist.

Um so verwunderlicher muß es erscheinen, daß noch in der neuesten Auflage des Sommerfeldschen Buches über „Atombau und Spektrallinien“[2]) die Darstellung des Funkenbildes von λ 4686 in der alten Form als Stütze der Sommerfeldschen Theorie wiedergegeben worden ist, ohne daß auf die Überlagerung mit Bandenlinien und die hieraus sich ergebenden Folgerungen auf die Komponentenzuordnung auch nur hingewiesen worden wäre. Auch in anderen Veröffentlichungen[3]) findet sich die gleiche, den experimentellen Befunden nicht mehr entsprechende Darstellung.

Der Verfasser glaubt daher, auf die vorstehenden Zusammenhänge erneut hinweisen zu sollen.

1) Siehe Literatur bei G. Hansen, Ann. d. Phys. 78, 558, 1925.
2) Vgl. E. Lau, Physik. Zeitschr. **25**, 67, 1924.

1) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, Physica **5**, 266, 1925; **6**, 273, 1926; W. Pauli, Handb. d. Phys. **23**, 127/28, 1926.
2) Letzte Aufl. Braunschweig 1931, S. 290/91.
3) Handb. d. Phys. Berlin, **4**, 431, 1929; Handb. d. exper. Phys. Leipzig, **22**, 335, 1929. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren . . ., Berlin 1928, S. 25ff.

Berlin-Charlottenburg, 13. August 1937.

(Eingegangen 16. August 1937.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

W. Gerlach und E. Riedl, Die chemische Emissionsspektralanalyse. III. Teil. Tabellen zur quantitativen Analyse. Gr.-8°. VII und 151 S. (mit einer Übersichtstabelle). Leipzig 1936. Leopold Voß. Brosch. RM 6.—.

Als Ergebnis langjähriger vielseitiger Erfahrung erscheinen hiermit Tabellen, die für die bestmögliche Ausnutzung von spektralanalytischen Aufnahmen wohl allerseits ohne weiteres als unentbehrlich angesehen werden. Nach kurzer Einleitung, die wertvolle Hinweise und Erfahrungen enthält, folgen Tafeln der bei den einzelnen Analysenlinien zu befürchtenden störenden Elemente (Koinzidenzen) sowie der starken Störungslinien; hierbei sind noch die Kontrollinien angegeben, aus denen man mit Sicherheit auf die Anwesenheit

eines Elementes schließen kann. Für die sichere Handhabung der in die Werkstoffprüfung jetzt in weitestem Umfang eingeführten Methodik ist die Zusammenfassung dieser Angaben die wertvollste Hilfe. L. Ebert.

M. Knoll, Anleitungen zum Arbeiten im Röhrenlaboratorium. Berlin 1937. Julius Springer. RM 3.—.

Nach der ausgezeichneten Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik bringt der Verf. in einer kurzen Übersicht die hauptsächlichsten Meßmethoden, die zum Rüstzeug des Hochvakuumtechnikers gehören. Es ist dabei insbesondere den Bedürfnissen des Elektronenröhrenbaues weitgehend Rechnung getragen worden. Denn das Büchlein stellt im wesentlichen den Niederschlag aller Erfahrungen dar, die im Praktikum des Laboratoriums für Röhrentechnik an der Technischen Hochschule in Berlin gesammelt wurden. So sind die einzelnen Abschnitte als Aufgaben dargestellt, wobei jeder Aufgabe in kurzer Ausführung das zur Lösung erforderliche Zubehör, die notwendigen theoretischen Erläuterungen und die Beschreibung der benutzten Apparate vorangestellt sind. Die eigentliche Ausführung der Untersuchungen und Messungen ist schrittweise genau beschrieben, so daß als selbständige Arbeit nur die Auswertung der Ergebnisse geleistet werden muß. Die einzelnen Aufgaben schließen mit einem Schrifttumsnachweis ab, so daß man sich über die wichtigsten Arbeiten innerhalb des Aufgabengebiets schnell unterrichten kann.

Als Aufgaben sind zu nennen: Untersuchungen an Vakuumpumpen und Hochvakuumpumpanlagen; Eichung der heute gebräuchlichen Hochvakuummanometer; Methoden zur Temperaturbestimmung von Röhrenteilen; Untersuchung der Gasabgabe und Gasbindung in Entladungsröhren; Bestimmung der Richardson-Konstanten für den Sättigungsstrom einer Elektronenröhre; Herstellung von Dreipolröhren mit Wolframkathode und mit indirekt geheizter *Ba*-Pastekathode; Edelgasleuchtröhren; Herstellung einer Photokathode durch Glaselektrolyse; Messungen am Modell im elektrolytischen Trog; Untersuchungen am Elektronenmikroskop.

Die reichhaltige Auswahl der Aufgaben zeigt schon, daß der Röhrenbauer in diesem Büchlein alles findet, was er zur Herstellung guter Röhren mit einwandfreiem Vakuum berücksichtigen muß. Und so wird wohl keiner, der sich überhaupt mit Hochvakuumarbeiten beschäftigt, an dieser Anleitung vorübergehen, zumal der Preis jedem die Anschaffung ermöglicht. Dem Büchlein ist weiteste Verbreitung zu wünschen. Otterbein.

N. F. Mott und H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Gr.-8°. XIII u. 326 S. Mit 108 Fig. Oxford 1936, at the Clarendon Press. Sh. 25/—.

In diesem Buch ist der außerordentlich erfreuliche und sehr gut gelungene Versuch unternommen worden, das Schwergewicht der Darstellung möglichst gleichmäßig auf theoretische Ableitungen und anschauliche Deutungen der Resultate zu verteilen. Das Lesen und Durcharbeiten des Buches bietet somit auch demjenigen, der nicht die Zeit bzw. genügende Vorbildung hat, den mathematischen Erörterungen stets folgen zu können, ungeheuerlich viel. Wie wichtig aber die Quantenmechanik für rein praktische Fragen der Metallkunde zu werden verspricht, geht unter anderem besonders deutlich aus den Kapiteln hervor, in welchen der Einfluß der Valenzelektronenkonzentration auf die Stabilität von Kristallstrukturtypen (Hume-Rothery-Regel) behandelt wird. Man ist erstaunt, in wie großem Maße bereits quantitative Aussagen in dieser Richtung gemacht werden können, ohne auch nur die geringste Anforderung mathematischer Vorkenntnisse. Es versteht sich von selbst, daß natürlich von demjenigen, der die von Jones ausgearbeitete Rechenmethodik nicht nur anwenden und glauben will, ein stärkeres Beschäftigen mit dem Mathematisch-Formalen verlangt wird. Aber auch hierfür (z. B. Brillouinsche Quantenstatistik usw.) gibt das Buch eine ausgezeichnete und klare Anleitung und ist auch mit Vorteil als Einführung in ausgedehntere Behandlungen der Elektronentheorie — wie sie z. B. in dem Bethe-Sommerfeldschen Handbuchartikel bereits vorliegt — zu benutzen. Die Disposition des Werkes sei kurz angeführt: I. Thermal properties of the crystal lattice (unter anderem Phasendiagramm und Besprechung der Arbeiten von Bragg und Williams usw. zur Überstrukturbildung in Legierungen); II. Electrons in Equilibrium in the Crystal lattice (Wellenmechanik und Bewegung im periodischen Feld); III. Motion of electrons in an applied field (unter anderem auch optische Eigenschaften von Metallen); IV. Cohesion (die verschiedenen Bindungstypen); V. The crystal structure of metals and alloys (Hume-Rothery-Regel); VI. Heat capacity and magnetic properties of the metallic electrons; VII. The electrical resistance of metals and alloys.

F. Laves.

NACHRICHTEN.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Hannover Regierungsrat Dr. Heinrich Seilkopf zugleich zum Dozenten für Seeflugmeteorologie an der Universität Hamburg, Dr. Rudolf Reidat zum Dozenten für Flugmeteorologie an der Universität Hamburg, Dr. Werner Kern zum Dozenten für Methoden der organischen Chemie an der Universität Freiburg i. Br.

Ehrung: Zum Vorsitzenden der Deutschen Physikalischen Gesellschaft wurde der Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Physik, ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Berlin Dr. Dr. h. c. Peter Debye gewählt.

Gestorben: Der Dozent für Physik und physikalische Grundlagen der Medizin an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Ernst Wilhelmy.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330, III. Vj. 1937. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.